UNIVERSITÉ RENÉ DESCARTES DE PARIS

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES DES MÉCANISMES
D'ACTION DES MÉDICAMENTS ET DES TOXIQUES

ANNÉE 1971-1972 Série E N° 247

THÈSE

présentée

A L'UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES
DES MÉCANISMES D'ACTION DES MÉDICAMENTS ET DES TOXIQUES
DE L'UNIVERSITÉ RENÉ DESCARTES DE PARIS

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR EN PHARMACIE
(DIPLOME D'ÉTAT)

PAR

François RIOUFOL

TITRE DE LA THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EAUX MINÉRALES DE CAUTERETS (HAUTES-PYRÉNÉES)

Soutenue le février 1972

JURY
- M. TRUHAUT — *Président*
- M. DILLEMANN — *Examinateurs*
- M. MORETTE — *Examinateurs*
- M. BOURBON — *Examinateurs*

IMPRIMERIE M. ESPIC
13, RUE GONZALEZ, TOULOUSE
1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549217_0033

U N I V E R S I T E R E N E D E S C A R T E S

D E P A R I S

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES DES MECANISMES

D'ACTION DES MEDICAMENTS ET DES TOXIQUES

1-1972 Série E. N° 247

T H E S E

présentée

A L'UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES
DES MECANISMESS D'ACTION DES MEDICAMENTS ET DES TOXIQUES DE
L'UNIVERSITE RENE DESCARTES DE PARIS

-=-=-=-=-=-=-

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'Etat)

par

François RIOUFOL

Titre de la Thèse :

TRIBUTION A L'ETUDE DES EAUX MINERALES DE CAUTERETS (HAUTES-PYRENEES)

---

tenue le :

JURY : M. TRUHAUT Président
M. DILLEMANN } Examinateurs
M. MORETTE }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INTRODUCTION

La station thermale de CAUTERETS est une des plus importante de la chaîne des Pyrénées Centrales dont les eaux sulfureuses ont succité de nombreux travaux. Une étude physico chimique de l'ensemble des eaux de la station a été réalisée en 1924 par G. URBAIN. Par la suite d'autres déterminations et des contrôles ont été effectués par G. BROUSSY dans le cadre du laboratoire thermal de la station.

Il nous a paru intéressant de complèter les études faites sur ces eaux par des déterminations effectuées aux Griffons et d'utiliser des méthodes originales de dosage permettant un contrôle facile de la qualité des eaux sulfureuses sur laquelle nous avons recherché l'inci dence de la saison en effectuant des déterminations en période pluvieuse, à la fin de l'hiver et en période séche, en automne.

Nous avons voulu déterminer quels étaient les composés qui pouvaient se trouver temporairement dans les eaux sulfurées sodiques dont nous avons voulu suivre l'évolution comme l'avait réalisé R. VIGNES sur l'eau de LABASSERRE (Hautes Pyrénées) Ce travail , réalisé sous l'inspiration de Monsieur le Professeur P. BOURBON, a été débuté avec Monsieur René VIGNES Chef de travaux à la Faculté de Pharmacie de TOULOUSE dont nous voulons ici saluerla mémoire.

Cette étude sur l'ensemble des eaux de la station effectuée à la suite de la réfection de nombreux captages, nous a permis de rechercher leur incidence sur la composition des eaux et l'efficacité sur la conservation des propriétés physico-chimiques de l'eau du procédé de transport à l'abri du contact de l'air qui venait d'être réalisé pour le transport des eaux de cer - taines sources.

Nous avons pu par la suite, mettre en évidence la présence d'hydrogène sulfuré dans les gaz spontanés s'échappant des grif-fons.

Une étude spectroscopique a été réalisée sur les résidus secs des eaux et les lyophilisats de gleïnes de CESAR et du ROCHER qui ont fait de plus l'objet d'un essai de détermination de leurs composants chimiques.

C'est pour nous un devoir particulièrement agréable que de remercier Monsieur le Professeur TRUHAUT, Membre de l'Institut, qui nous a fait le grand honneur de bien vouloir présider notre jury de thèse, qu'il soit assuré de notre profonde et respectueuse reconnaissance et de notre sincère attachement.

Nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur DILLEMANN, pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a toujours témoigné et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de siéger à notre jury de thèse.

Nous prions Monsieur le Professeur MORETTE d'accepter le témoignage de notre profonde gratitude pour le grand honneur qu'il nous fait de participer à notre jury de thèse.

Q'il nous soit permis de remercier Monsieur le Professeur BOURBON, de nous avoir accueilli dès le début de nos études dans son laboratoire, où nous avons pu apprécier sa haute culture scientifique, pour laquelle nous lui exprimons notre profond sentiment d'admiration, et de la part si active et si efficace qu'il a prise dans l'élaboration de ce travail

Nous le prions de croire en notre profonde gratitude et en notre respectueux attachement.

Nous voulons remercier Monsieur le Professeur G. BROUSSY et Monsieur le Professeur MALBOSC pour l'intérêt toujours bienveillant qu'ils nous ont témoigné au cours de ce travail.

Nous remercions enfin Monsieur G. FENEYROU, Ingénieur des Mines qui nous a fait bénéficier de ses grandes connaissances géologiques et dont nous avons pu apprécier les améliorations importantes qu'il a apporté aux différents captage des sources.

Nous remercions nos camarades du Service de Toxicologie, Hygiène Industrielle de l'U.E.R. de Pharmacie de TOULOUSE et de l'U.57 de l'INSERM de VIGOULET AUZIL et particulièrement Madame SEGUI, Ingénieur au CNRS et Monsieur JF. ROUZAUD, Assistant à la Faculté et Monsieur JL. LABORIE, Assistant de Recherche à l'INSERM, auxquels nous adressons l'expression de toute notre reconnaissance pour l'aide dévouée qu'ils nous ont apportée.

Ce travail a pu être réalisé grâce à la surveil - lance de Messieurs ROUCH et SALENSON, Directeurs de l'U.T.P. nous les en remercions vivement.

H I S T O R I Q U E

DE LA STATION THERMALE

CAUTERETS est une station thermale des Hautes Pyrénées qui doit son renom à ses eaux sulfurées sodiques. Bien des hypothèses ont été émises pour tenter d'établir le début de sa vocation thermale dans les temps anciens et plus particulièrement sous le règne du Grand Empereur romain César dont la source la plus importante et l'établissement principal de la ville portent le nom.

Il s'agit là de pure hypothèse. La polémique qui s'est élevée sur l'authenticité de l'acte 945 par le quel Raymond Comte de Bigorre faisait don aux moines de Saint Savin de la Vallée à charge d'y entretenir des cabanes de bains nous révèle qu'à cette époque les eaux de CAUTERETS étaient déjà appréciées et utilisées. Nous n'avons aucun renseignement sur la fréquentation de la station. Les seules indications qui nous sont parvenues portent sur la venue des personnages importants tels que Gaston PHEBUS, Henri d'ALBRET, Jeanne de NAVARRE ; Marguerite de NAVARRE vient dans la ville où, dit-on, elle trouva l'inspiration pour l'Heptaméron.

La station était desservie par la difficulté de son accès La création au milieu du XVIIIème siècle d'une route carrossable par l'Intendant d'ETIGNY changea cet état de fait et donna ainsi à la station un plus grand développement. On y vit Mme d'EPINAY connue par son amitié avec Jean Jacques ROUSSEAU, l'année suivante Mme de CHOISEUL. La venue du Maréchal de RICHELIEU valut à la station la réfection de l'établissement de la RAILLERE.

La Révolution faillit amener un changement dans la fré - quentation de la station. En effet, soucieux de soigner les soldats blessés lors des guerres de la Révolution, le Comité de Salut Public chargea en l'an III LOMET (1) d'inventorier les moyens offerts

(1) Ingénieur des Ponts et Chaussées, Professeur à l'école Polytechnique.

par les stations thermales de BAREGES et BAGNERES le Grand nombre de blessés lui fit conclure à la nécessité de recourir aux eaux de CAUTERETS.

Le rapport fait par LOMET sur la station n'est pas très enthousiaste car il constate qu'elle était "dans un état de délabrement, qu'il est difficile de se figurer" et il poursuit : " on ne ferait rien d'utile ni de durable si l'on ne regardait ce qui existe comme non avenu".

Cet auteur n'est guère plus édifié par l'empirisme qui présidait à l'utilisation des eaux " en vain les sciences ont pris l'essor; elles ont été sans influence sur l'utilisation des bains. Il semble qu'une vieille superstition ait considéré les eaux minérales comme un miracle qu'il ne fallait pas regarder de trop près " LOMET.

En plus de l'état d'abandon dans lequel était la station et de l'empirisme qui régissait l'utilisation des eaux commun aux autres stations thermales, CAUTERETS avait le dé - savantage d'un accès difficile aux établissements eux-mêmes. En effet, LOMET signale que les sources du Pic des Bains, les plus proches de la ville, étaient exploitées sur place "elles sont à quatre cents pieds au-dessus de toute habitation". Quant aux sources du Midi on n'y arrivait que par un pouilleux sentier de montagnards (LOMET).

La difficulté de bâtir un Hôpital près des sources et celle d'amener les eaux dans la ville firent que CAUTERETS ne fut pas dôté d'un Hôpital Militaire, malgré les avantages que LOMET reconnaissait à cette station et qu'il présentait dans les termes suivants:

"Un climat bien plus doux que BAREGES, un sol plus fidèle, une situation moins exposée, et des sources si abondantes que celles de l'EST seulement suffisent pour alimenter plus de bains et de douches que BAREGES et SAINT SAUVEUR ensemble".

C'est au XIX° siècle que CAUTERETS acquit la physionomie que nous connaissons. Les eaux du Pic des Bains furent amenées dans la ville ou pour les y utiliser on construisit les établissements actuels ce qui modifia l'économie de la station. Lahillonne nous donne le rapport des établissements de CAUTERETS en 1821, qui permet de se rendre compte de l'importance relative de chaque établissement :

LA RAILLERE	4.500 francs
PAUZE	2.500 francs
BRUZAUD	2.000 francs
SAINT SAUVEUR	1.100 francs
CESAR ET LES ESPAGNOLS	700 francs
LE BOIS	450 francs

Le thermalisme essaya de sortir du pur empirisme avec les frères LABBAT, Cyprien CAMUS, DAUDIRAC qui cherchèrent à préciser les indications de chaque source. On vit alors se développer à côté des anciennes techniques : bains, douches, étuves, les pratiques nouvelles : gargarismes, boissons, pulvérisations. La fin du XIX° siècle verra naître le bain nasal avec la pipette de DUPIERRIS et, le humage avec l'appareil de BEROT, invention d'un ouvrier du pays, présenté en 1846 par DUHOURCAU au Congrès d'hydrologie de CLERMONT-FERRAND.

Mais l'essor de CAUTERETS n'est pas uniquement dû au développement du thermalisme lui-même. La Cure devient un pré - texte, ou tout au moins l'accessoire de vacances loin de PARIS mais dans un lieu où l'on trouvait une vie mondaine. La fin du XIX° siècle verra l'édification de la plupart des beaux immeubles de la station.

La défaite de 1871 va, d'autre part, fournir un afflux de vogue aux stations élégantes françaises avec la désertion des stations allemandes de WIESBADEN, BADEN-BADEN.

Si on ouvrait un grand livre où l'on noterait les noms des personnages célèbres venant à CAUTERETS, nous aurions une longue liste : la REINE HORTENSE, TALLEYRAND, NAPOLEON, Adolphe THIERS, les écrivains George SAND accompagnée d'Amélien de SEZE qui y connaitront leur premier amour, CHATEAUBRIAND et Léontine de VILLENEUVE, l'Occitanienne, BAUDELAIRE, Gustave FLAUBERT, Eugènie de GUERIN, MARAGALL, Victor HUGO qui au retour, accompagné de Juliette DROUET apprit la mort de sa fille Léopoldine; HEINE le compositeur BOILDIEU, . .

Enfin, dans un tout autre domaine, pour suivre une cure contre l'asthme qui devait l'emporter, Bernadette SOUBIROUS vint à LOURDES, pour s'y soigner en 1858 sous une étroite surveillance policière.

Par la suite CAUTERETS eut l'honneur de recevoir deux souverains particulièrement francophiles : EDOUARD VII et ALPHONSE XIII.

La ville attira des Gens des Arts tels : DEBUSSY, Gabriel FAURE, François COPPEE, Sarah BERNHARDT, MONNET-SULLY, PEARL-WHITE ainsi que les hommes politiques : Aristide BRIAND, Paul BONCOUR, Léon BLUM, Louis BARTHOU, Yvon DELBOS.

La guerre de 1914 marqua la fin de cette période florissante avec le profond bouleversement qu'elle opéra dans les fortunes et par voie de conséquence dans les modes de vie. Cette évolution fut d'autant plus sensible dans les villes d'eau en vogue où, à côté de la Cure se développait toute une vie mondaine.

CAUTERETS a modifié son côté de station thermale en l'adaptant à une nouvelle clientèle née du développement de la Sécurité Sociale. En regardant le nombre de Curistes des dix dernières années on se rend compte du renom de cette station

en constatant la progression dans l'ensemble constante des Curistes, malgré les réformes de la Sécurité Sociale qui ont tendance à réduire l'octroi des Cures.

CAUTERETS jouit d'une importante infrastructure immobilière héritée du siècle dernier qui, placée dans un cadre majestueux, aux abords du Parc National des Pyrénées Occidentales, devrait lui permettre d'être un important centre de tourisme.

D'autre part, depuis 1964 CAUTERETS est devenu une station de sports d'hiver dont l'enneigement se caractérise par son abondance et son étalement dans le temps. Elle associe le charme pyrénéen à la qualité alpine de la neige.

Il serait souhaitable à une époque ou l'on parle, sans malheureusement le réaliser, beaucoup de l'étalement des congès, de prolonger dans la temps la saison thermale. Enfin le potentiel en eau thermale de la station n'est utilisé que 6 mois par an . Il serait bon de profiter des eaux pour un centre de rééducation fonctionnant en dehors de la période de Cure qui utiliserait les eaux, autrement perdues, ce qui garderait ainsi un minimum d'activité à la station en dehors de la saison thermale.

FREQUENTATION DE LA STATION DE CAUTERETS

Nombre de Curistes ayant fréquenté la station

Année	Ass.Soc.	Curistes libres	TOTAL
1958	6.916	3.857	10.773
1959	4.847	3.733	8.580
1960	4.778	3.753	8.531
1961	5.668	3.050	8.718
1962	6.559	3.183	9.742
1963	7.481	3.407	10.888
1964	10.183	1.305	11.488
1965	10.165	1.423	11.588
1966	10.821	1.281	12.102
1967	11.227	1.261	12.488
1968	9.655	951	10.606
1969	9.566	936	10.502
1970	9.241	925	10.166
1971	9.539	837	10.476

Le nombre de curistes qui fréquentent la station thermale dénote une belle régularité dans son ensemble. Il faut cependant noter la chute du nombre de Curistes libres qui s'est produite entre 1963 et 1964 alors que l'on assistait à un accroissement concomitant des Curistes assurés sociaux.

Le nombre de Curistes, a subi le contrecoup de la réforme de la Sécurité Sociale effectuée par les ordonnances du 21 Août 1967 ratifiées par la loi du 31 Juillet 1968.

SITUATION GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE

La ville de CAUTERETS est située dans la Vallée de CAUTERETS gorge étroite dirigée sensiblement • N° 25° E-S 25°O qui s'étend de PIERREFITTE, où elle s'ouvre entre le Pic de SOULOM et les contreforts du CABALIROS, jusqu'au Sud de la RAILLERE, au pied du Pic de HOURMIGAS, La ville est traversée par le Gave de Jêret formé par la réunion, à hauteur du Pont d'Espagne des Gaves du MARCADAU et de GAUBE que vient grossir le Gave de LUTOUR.

Elle est bâtie sur un terrain alluvionnaire moderne et sur des moraines pleistocènes, au Sud et à l'Ouest qui forment un plateau élargi au Nord duquel s'élève le CABALIROS (2333 m) situé entre la gorge de PIERREFITTE et la vallée de LLABAT de BUN; au Nord-Est le Pic de VISCOS (2141m); à l'Ouest le PEYRENERE et au Sud-Ouest le PEGUERE; à l'Est le Pic des Bains et au Sud le Pic de HOURMIGAS entre lesquels s'ouvre la vallée du LUTOUR.

Les sources thermales d'après la localisation géographique de leurs griffons sont divisées en 2 groupes :

le groupe NORD
le groupe SUD

Les griffons des sources du premier groupe, les plus proches de la ville, sont situés sur le versant oriental de la vallée sur le flanc du Pic des Bains.

L E S S O U R C E S

I - LES SOURCES EXPLOITEES -

CESAR :

La source de CESAR alimentait le Bain d'en haut d'après BOILDIEU. Il s'agissait " d'un grand bassin, à deux tuyaux, l'eau y est très chaude, très huileuse".
En 1770, cet établissement, dont il reste encore les ruines une vingtaine de mètres au dessus des griffons actuels de CESAR, fut divisé en deux cabines à bains et une buvette. Cet établissement tombait en ruine lorsque CHAZAL fit construire la terrasse d'appui et installer une douche et deux baignoires de marbre. Le tout était fort rudimentaire d'après Cyprien CAMUS qui écrivait, de l'établissement "l'ancienne piscine avait été remplacée par 2 cabinets obscurs et 1 cabinet à douche" espèce de souterrain où la source tombe en masse".

En 1838, sur les conseils d'ORFILA, et cela malgré l'avis défavorable émis en 1803 par l'académie de Médecine, on décida de descendre l'eau de CESAR et des ESPAGNOLS dans la Vallée où fut construit l'établissement actuel de CESAR, appelé à l'époque GRAND ETABLISSEMENT dont l'inauguration eut lieu en 1843. Ainsi était réalisé le désir émis par LOMET en 1795.

L'eau fut conduite depuis la source par des canaux en bois de sapin dont la détérioration rapide motiva en 1859

leur remplacement par des tuyaux de plomb ou de terre cuite.

Le Syndicat de la Vallée se détermine dans l'hiver 1853 - 1854 à ouvrir un système d'aménagement souterrain sous les sources de L'EST afin de les capter au point où elles émergent de la roche compacte c'est-à-dire au griffon véritable et non à l'endroit où elle émerge de façon plus au moins pré - caire. Les travaux amenèrent pour les sources du groupe NORD à creuser des galeries suivant les filets d'eaux sulfureuses après leur point d'émergence jusqu'à la roche dans laquelle le point de plus grand débit fut recherché.

Les griffons actuels CESAR ne furent trouvés qu'en 1859 - 1860 sous la direction de l'Inspecteur Général François de NEUCHATEL à l'intérieur d'une galerie pratiquée dans la roche schisteuse à 1060 m. d'altitude.

L'eau émerge à la sole de cette galerie sur 5 à 6 mètres de longueur par une fente traversant les schistes dirigés N 18° E la fente qui donne passage à l'eau minérale se prolonge au NORD et au SUD.

URBAIN considère que l'on a affaire à deux griffons dont la présence est liée à l'existence en ce point de la tra - versée des schistes par une veine de roche cristalline grisâtre que l'on doit considérer comme un calcaire très impur (URBAIN).

Un griffon secondaire donne une petite quantité d'eau il correspond verticalement à l'ancienne buvette de CESAR-VIEUX, son eau devait alimenter cette buvette (PRIVAT) nous l'appel- lerons " GRIFFON SECONDAIRE ".

Nous considérerons d'autre part, et nous le justifierons après avoir donné l'étude physicochimique de l'eau, qu'il y a 2 griffons pour CESAR : nous les appellerons selon la température de l'eau : le GRIFFON 46 correspondant au GRIFFON B de URBAIN le GRIFFON 44 qui correspond au Griffon A de G. URBAIN et le Griffon 47° .

Une des particularités de ces griffons est qu'il s'agit de sources ascendantes comme le signale PRIVAT, qui communiquent avec une grande nappe d'eau circulant sous le sol de la galerie de CESAR(jusqu'au regard suivant) avant d'être captées par des conduits débouchant depuis 1963 à l'entrée de la galerie dans un bac en plastique dit Bac de Dessablage. Elles en sortent pour passer dans un système (qui permet de couper l'excès de pression d'eau) puis sont réparties dans deux veines qui alimentent les établissements des NEOTHERMES et de CESAR.

La nécessité de donner le maximum de traitement avec de l'eau amenée sans contact avec l'air pour éviter toute altération a été l'origine des travaux effectués sous la Direction de Monsieur G. FENEYROU entre la saison 1963 - 1964 pour les sources du Groupe NORD : CESAR et le ROCHER sur la demande de MM. ROUCH ET SALANSON Directeurs de l'Union Thermale Pyrénéenne .

La distribution de l'eau a été effectuée en prenant en considération les différents usages qu'il en est fait : deux qualités d'eau sont prévues :

D'une part, l'eau dite noble qui n'a jamais été en contact avec l'air et qui est utilisée pour les pratiques locales : humage, aérosols, gargarismes, douches nasales, retronasales, pharyngées insufflation retrotympaniques, pulvérisations - Méthode de PROËTZ .

D'autre part, l'eau utilisée en balnéothérapie dont la quantité est très importante est constituée par l'excès d'eau non utilisée pour les usages " nobles" et celle qui aura été stockée au cours des périodes de faible consommation.

Le transport de l'eau mis au point par Mr.FENEYROU fait appel à des canalisations plastiques calorifugées dans lesquelles l'eau est sous pression, sans brassage, sans contact avec l'air. La forte dénivellation qui existe entre les sources des Pics des Bains et les établissements de CESAR et NEOTHERMES permet ainsi de les alimenter par gravité sans pompage. Un système de vannes permet de couper la surpression de l'eau sans faire appel aux réservoirs.

L'excès d'eau non utilisée par "la veine noble" s'écoule dans un autre système de distribution qui utilise toujours l'ancien système des réservoirs.

Nous verrons que la sulfuration des eaux de la veine noble est supérieure à celle de la veine libre. Enfin la sulfuration de l'eau à la buvette de CESAR est identique à celle obtenue au départ du Bac de dessablage ce qui est l'indice d'une excellente conservation pendant le transport.

PAUZE :

Cette source tire son nom du chirurgien de CAUTERETS auquel la Vallée l'avait aliénée. D'après LOMET ( ) elle était comme Canarie, l'autre source du Pic des Bains concédée à un particulier, exploitée avec quelques soins.

Pendant l'hiver de l'an VIII à l'an IX LLABAT fit capter à nouveau cette source et en fit éloigner les eaux pluviales LAHILLONNE ( ) rapporte que ces travaux eurent un effet doublement bénéfique car le volume et la température de l'eau en furent accrus.

Un nouvel établissement comportant 12 baignoires, 1 douche, 1 buvette construit pendant ce temps fut livré au public en l'an IX, DUHOURCAU nous rapporte que PAUZE VIEUX fut longtemps l'établissement le plus fréquenté après la RAILLERE.

En 1848 la Vallée acheta la source et les bains aux héritiers de PAUZE ; Cazenave Maniguet, pour 35.000 francs afin d'éviter les procès consécutifs au détournement des eaux à la suite des fouilles nécessaires pour le captage de CESAR et les ESPAGNOLS. Cinq ans plus tard la vallée fit construire l'actuel établissement de PAUZE VIEUX, placé 24 mètres en contre bas de l'ancien PAUZE (DUHOURCAU).

Le captage de l'eau fut fait à la même époque et selon les mêmes principes que pour CESAR et les ESPAGNOLS.

Actuellement le griffon est situé à 1052 mètres d'altitude et à 50 mètres environ au SUD EST de la source de CESAR dans l'angle NORD EST d'une salle au sol bétonné où sont situés les griffons des ESPAGNOLS (50 centimètres au-dessus). L'eau est recueillie dans un bassin accolé à la paroi. Cette disposition incite à penser que l'eau sort latéralement par une fissure de la paroi NORD de la salle, masquée par la maçonnerie (PRIVAT).

Une abondante venue d'eau tiède est captée au plafond de la salle et amenée à l'extérieur après captage par un tuyau de plomb engagé dans la maçonnerie. Les eaux de ruissellement sont d'autre part drainées par une rigole.

L'eau de PAUZE est actuellement utilisée en dermatologie dans l'établissement PAUZE VIEUX situé en dehors de la ville.

PAUZE est le seul établissement utilisant l'eau du Pic des Bains, en dehors de CAUTERETS. Un projet prévoit d'ailleurs le transport de cette eau dans l'établissement de CESAR ou un secteur serait prévu pour son utilisation.

LES ESPAGNOLS :

Cette source nommée aussi la REINE, était d'après CAMUS ' située au Midi de PAUZE et tenait à cet établissement.

Malgré son débit qui en faisait la source la plus abondante de CAUTERETS à la fin du XVII° elle n'y alimentait qu'une infame piscine "où les gens du peuple et plus personnellement les Espagnols se baignent en commun " (CAMUS) ( ).

Dès lan VII on y établit 2 baignoires de bois auxquelles furent ajoutées en 1809 2 cabines de bain, une douche et une étuve (DUHOURCAU) ( ).

La galerie qui amène les griffons fut exécutée pendant l'ouverture de la galerie CESAR avec laquelle elle communique par un puits vertical de 4 mètres de hauteur qui débouche dans la galerie d'accès dont l'entrée est située derrière l'actuel établissement de PAUZE. Les griffons au nombre de 2 sont situés dans le sol bétonné d'une salle. Un des griffons est situé vers le milieu de la salle assez près du bassin de la recette de PAUZE. Nous l'appellerons GRIFFON près PAUZE, l'autre est situé à gauche en entrant dans la salle nous l'appellerons GRIFFON "sous pression" car lorsqu'on a enlevé la partie maçonnée qui le recouvrait l'eau est sortie abondamment. Les deux Griffons se déversent dans un petit bassin qui sert de point de départ à la canalisation des ESPAGNOLS.

L'eau est actuellement utilisée dans l'établissement thermal "CESAR": en boisson, pratique locale et balnéothérapie.

LE ROCHER :

Le ROCHER est la seule source du Groupe EST dont on connait bien les origines et la plus récemment captée. En 1830 le propriétaire du champ situé au-dessous de CESAR VIEUX et bordé par le vieux chemin amenant à la grande de la Reine HORTENSE avait remarqué un suintement d'eau sulfureuse. Bernard LARRAMIEU et Martin BORDENAVE effectuèrent quelques fouilles et trouvèrent une source que le travaux entrepris en 1844 par les héritiers de PAUZE tarrirent.

En 1849, LARRAMIEU Pierre reprit les travaux de son père et ouvrit une galerie en haut de sa prairie entre l'ancien et la nouveau chemin de RIEU il trouva 2 filets d'eaux sul - fureuses. Mais les travaux faits sous les sources de l'EST entrainèrent leur déplacement.

Les différends naquirent alors entre LARRAMIEU et le Conseil de la Vallée auxquels le décret du 8 septembre 1856 réglant le régime des eaux minérales mit fin. C'est en 1856 que LARRAMIEU et LABADIE creusèrent la Galerie actuelle à 30 mètres au-dessous de l'ancienne et trouvèrent une source sulfureuse dont le captage définitif eut lieu en 1858.

L'eau après l'octroi de l'autorisation d'exploiter, le 9 mai 1860, fut utilisée à partir du Ier Juillet 1861 dans l'ancien établissement de RIEUMIZET jusqu'à l'ouverture au Public en 1864 de l'établissement du ROCHER, construit par Joseph BORDENAVE. La compagnie fermière des eaux de CAUTERETS acquit le tout du sieur LABADIE en 1867. Dans l'hiver 1879 - 1880 l'établissement fut remanié afin d'y utiliser une partie des eaux de CESAR et prit le nom de NEOTHERMES. Il fut acquis par la Vallée en Septembre 1901.

Le Griffon est situé au fond d'une galerie de 75 mètres environ pratiquée dans le tap au contact des schistes. URBAIN considère qu'il s'agit d'un schiste noir traversé par des veines de calcite.

Pour BAUGEY: il existe dans les schistes dévoniens un dyke éruptif orienté sensiblement N 110° E, une fente orientée N 18° E traverse ce dyke et vient s'y terminer. Cette fente constitue la cheminée ascensionnelle de l'eau minérale, elle forme le Griffon de CESAR et présente des ramifications qui viennent former les sources ascendantes des ESPAGNOLS et de PAUZE VIEUX et le GRIFFON par lequel l'eau du ROCHER s'échappe de la roche schis - teuse pour suivre le contact de cette roche et le tap.

L'eau du ROCHER est amenée dans la ville et utilisée à l'établissement de NEOTHERMES en boisson pratique locale: et balnéothérapie.

Le transport de l'eau du ROCHER a été refait, en 1963 en même temps que celui des eaux de CESAR et sur le même principe.

LA RAILLERE :

La source de la RAILLERE naît à 800 toises (1km.600) de CAUTERETS au bord du gave, sur le flanc du PEGUERE au milieu d'énormes fragments de granite qui faisait écrire à LOMET "qu'elle jaillissait sous d'énormes fragments de pierres tou - jours prêtes à écraser quelques baignoires de sapin très bien construites pour faire office de cercueils".

Cet auteur critiquait le procédé utilisé pourle trans- port et le stockage de l'eau : des conduites de sapin à ciel ouvert et des bassins à ciel ouvert permettaient le refroidisse- ment de l'eau POUMIER pensait qu'il faudrait utiliser des tuyaux en "coeur de chêne ou en cuir bouilli".

Au début du XIX° siècle la RAILLERE avait un débit qui en faisait la seconde source de CAUTERETS juste après les ESPAGNOLS 3072 pieds cubes par 24 heures.

La source était utilisée dans une barraque en planches jusqu'en l'an VII où on lui adjoignit une partie en maçonnerie Mise en état par les soins de CHAZAL en l'an X, la partie en bois fut incendiée le 15 Août de l'an XII.

La source de la RAILLERE était fort estimée car CAMUS la qualifiée de "Source Reine des Pyrénées" et LLABAT signale qu'elle attire " les deux tiers des malades qui viennent à CAUTERETS.

En 1817, la décision de construire un établissement convenable fut prise.

En 1821, LA RAILLERE était, et de loin, le premier établissement de CAUTERETS pour le rapport 4.500 frs(LAHILLONNE)

C'est d'autre part cette source qui a donné à CAUTERETS sa réputation et sa spécialité (DURAN FARDEL).

Le captage des sources, amélioré en 1855 fut refait en 1857.

Enfin des travaux de reboisement et de soutènement effectués par les Eaux et Forêts en 1884 ont mis l'établissement thermal à l'abri des écrasements.

Les Griffons sont fixés dans un massif de béton dans une salle voûtée. Le griffon principal est situé dans l'angle SUD OUEST de la salle. Les griffons tempérés sont au fond d'une courte galerie qui s'ouvre au NORD OUEST de la salle.

L'eau de la RAILLERE est utilisée sur place dans l'établissement construit en contrebas qui est partagé en 3. LA RAILLERE 1ère classe, LA RAILLERE ancien et enfin le PRE nouveau.

LE PRE :

Cette source située sur la berge droite du gave de Jêret, appelée autrefois COURBERES, fut la propriété de CAPDEGELEE. LOMET rapporte qu'elle fournissait 160 pieds cubes par 24 heures et alimentait 5 baignoires situées dans une barraque en planches. En l'an XIII un nouveau bâtiment dont les murs touchaient le torrent et la montagne fut utilisé . La source était au SUD OUEST du local qui dut être protégé du gave, car il était en contrebas, par un parapet de blocs de granite qui auparavent obstruaient le gave. Cependant il était soumis à des inondations car CAMUS demandait que l'on exhaussa .. pour arrêter les inondations.

L'établissement, qui à l'heure actuelle n'existe plus et les sources, furent acquis par la Vallée le 31 Mai 1894 de vant le Tribunal Civil de Lourdes.

Dès 1928, à la demande de la Commission Syndicale de LA VALLEE, Monsieur .ADAM, ingénieur des Mines, fit une étude détaillée en vue du transport des eaux DU PRE à la RAILLERE. Cette dernière solution fut préférée à la construction d'un nouvel établissement.

L'eau DU PRE est actuellement exploitée dans les établissements de la RAILLERE et des GRIFFONS.

De très importants travaux furent réalisés pour améliorer le captage de ces eaux. En effet en 1936, la demande d'autorisation d'exploiter la source DU PRE avait été reprise par le Service des Mines le pétitionnaire n'ayant pas effectué les travaux d'aménagements prescrits. En 1951 à la suite du dépôt d'une nouvelle demande d'autorisation le service des Mines précisa les travaux à effectuer.

Il fallut attendre 1954 pour que les modifications demandées débutèrent et ce fut en 1961 qu'un projet de captage fut établi et que l'exécution partielle des travaux commença. Des forages furent pratiqués dans la roche et les eaux stockées dans un réservoir hermétique muni d'un déversoir hydraulique.

LE BOIS :

Cette source située à 1147 mètres d'altitude sur la route du Pont d'Espagne est la plus élevée de la station. POUMIER nous en donne le débit de 144 pieds cubes par 24 heures. Cette eau fut utilisée "dans de misérables huttes en pierres séches où les baigneurs ne sont guère plus couverts que les canaux et les réservoirs" LOMET ( ).

Pour CAMUS, il fallut la confiance qu'inspirent ces sources pour vaincre la répugnance qu'on a à s'y baigner".

En 1820 l'établissement fut reconstruit avec piscine, douche, cabinets de bains, un étage fut prévu pour le repos des malades fatigués et même pour l'hébergement des écloppés. Il était l'établissement de CAUTERETS dont le rapport en 1821 était le plus faible 450 francs (LAHILLONNE) ( ). Les trem - blements de terre de 1854 et 1856 l'ébranlèrent fortement. Les eaux DU BOIS ont toujours eu une spécialité qui les différencie des autres eaux de la station elles sont utilisées pour les affections rhumatismales.

Les sources sont captées dans des éboulis, qui recouvrent le granite dans lequel l'eau remonte par des fissures dont les principales ont une direction NORD OUEST 3 griffons chauds sont captés.

MAHOURAT :

La source de MAHOURAT nait au bord du gave de Jêret dans une crevasse du ROCHER. Elle était utilisée en boisson du temps de LOMET. "on boit ses eaux, mais il n'y a nul établissement fait : et l'accès de cette caverne est difficile et dangereux" CAMUS signale que les différents filets d'eaux s'écoulant dans la crevasse où passait la source étaient recueillis dans un canal en bois.

La source comporte actuellement 2 griffons situés à des niveaux différents. Le griffon supérieur ou MAHOURATd'en haut apparait dans une diaclase oblique du granite, Sur une paroi de cette fissure à 1,6 m. de hauteur à l'intersection de la diaclase principale et d'une moins importante faisant entre elles un angle au moins de 40 à 55° (URBAIN).

L'eau coule de la roche par plusieurs filets, suit le sol où elle est recueillie par des drains qui l'amènent à la buvette de la grotte construite à l'avant de cette fissure.

Le griffon inférieur est capté dans le granite selon la technique utilisée pour les sources de CAUTERETS, MAHOURAT d'en haut excepté, par un radier en béton avec bassin de recette.

L'eau est utilisée aux buvettes des établissements Les griffons et LA RAILLERE.

LE PETIT SAINT SAUVEUR :

Découverte par PLAA dont elle porte le nom elle nait au pied du Pic de HOURMIGAS à 1065 mètres d'altitude elle fut exploitée dans une barraque en planche jusqu'en 1814 date à laquelle ces eaux furent utilisées dans un bâtiment situé à 30 mètres de MAHOURAT d'en bas, agrandi quatre ans après. En 1870 le bâtiment utilisé dans le temps de DUHOURCAU fut érigé.

L'existence de cette source n'est mentionnée ni par LOMET ni par POUMIER : CAMUS signale qu'elle alimentait "10 baignoires dans un établissement dont elle est au Midi"

En 1921 elle rapportait 1000 francs (LAHILLONNE) ce qui la plaçait presque à l'égalité avec LE PRE.

Pour PRIVAT, cette source captée dans des éboulis était due à deux griffons latéraux provenant des cheminées ascensionnelles des sources DU PRE.

L'établissement fut racheté entre 1930 et 1932 par le Syndicat de la Vallée de SAINT SAUVEUR.

Ces eaux sont actuellement utilisées à l'établissement LES GRIFFONS.

LES OEUFS :

Elle jaillissait si près du gave que BOILDIEU l'apellait "La Fontaine des distraits" (DUHOURCAU) LOMET, citant MAHOURAT, AU BOIS, DU PRE, de BAYARD et des OEUFS écrivait de cette dernière qu'elle parait la plus abondante et la plus chaude, mais c'est la plus difficile à recueillir. Elle n'échappe au rocher que pour se perdre dans le gave".

En 1840, on s'aperçut qu'elle avait un débit considérable mais jusqu'en 1853 elle fut délaissée et se perdait dans le gave. Cette année vit des recherches effectuées pour l'isoler mais une crue du gave y mit fin.

Sous la direction de "Jules FRANCOIS en 1857" la recherche de ces sources fut reprise elle permit de découvrir les griffons émergeant de la roche. En 1858 les différentes sources réunies fournissaient 562.824 litres par 24 heures. A ces sources d'autres ont été réunies dont la température variait de 42 à 53° lors des travaux effectués pour le captage de MAHOURAT.

L'eau DES OEUFS fut amenée à la buvette du Pont de BENQUES et, par la suite, jusqu'au Pont de LA RAILLERE. Sous la conduite de l'Ingénieur PRESLIN l'eau DES OEUFS fut amenée dans les thermes des OEUFS, objet de concession que la vallée mit en adjudication en 1866 et qui fut construit en 1867 - 68 - 69. Au premier étage de cet établissement se trouvait le Casino.

Les griffons des OEUFS sont situés dans le terrain granitique et des travaux ont du être entrepris pour les protèger des crues du gave de Jêret.

Une galerie qui s'ouvre en aval de la grotte de MAHOURAT amène à une pièce voûtée dont le sol est formé par une dalle de béton qui recouvre le bassin creusé dans le granite au fond duquel apparaissent les griffons inférieurs et où aboutit l'eau issue des griffons supérieurs, plus en amont au bord du gave de Jêret et dont l'accès n'est pas possible.

Un regard est prévu dans la dalle de béton au-dessus du Griffon inférieur principal. Pour BAUGEY et VITAL la source se trouve au contact d'un dyke de diorite quartzifère qui parait dirigé E.O ou N 100°E. Il n'est pas possible de se rendre compte de l'orientation de ces griffons. On peut seulement se rendre compte que l'un des deux situés juste sous le regard de la galerie de captage est dirigé sensiblement N 45°E.

Les eaux des OEUFS sont utilisées dans les établissements les griffons et LA RAILLERE.

SOURCES ANCIENNEMENT EXPLOITEES

RIEUMIZET :

Cette source est mentionnée par le Docteur CASTELBERT dans son ouvrage de 1762.

Il n'en est plus parlé jusqu'à C. CAMUS qui en devient propriétaire. Elle naissait dans une prairie proche de l'établissement BRUZAUD à 900 mètres d'altitude. Elle fut exploitée dans l'établissement portant son nom pour les affections des yeux et des plaies.

DUHOURCAU nous apprend que de 1817 à 1859 la température de l'eau baissa de 7 à 8°C et ne cessa de baisser. Il imputa ce phénomène aux fouilles du Pic des Bains qui ont interceptés les filets d'eau chaude formant le RIEUMIZET. L'établissement RIEUMIZET cessa de fonctionner lors de la construction des néothermes où l'eau fut un temps utilisée.

CANARIE-BRUZAUD :

LOMET cite parmi les sources du Pic des Bains bien exploitées la source d'AMOUR fournissant 525 pieds de cubes par 24 heures et la Grande Source, non mesurée, qui alimentaient les bains de CANARIE placés à quelques toises au-dessous de ceux qui était au nom de la personne à laquelle un dénommé BRUZAUD les acquit. Ce dernier fut construit dans la ville un établissement un peu au NORD des THERMES de CESAR actuels, et en l'an VI on descendit

dans cet établissement l'eau de l'ancien établissement CANARIE Ce fut la première eau du Pic des Bains amenée dans la Cité. CAMUS nous apprend qu'elle était descendue par un aqueduc de briques long de 200 toises dont les canalisations trop grandes furent rendues responsables d'une chute de température de 6° "ce qui qui fit diminuer la confiance des malades".

Quoiqu'il en fut vers 1820 on remplaça les tuyaux trop grands par d'autres plus petits (DUHOURCAU) et des fouilles permirent d'accroitrele volume de la source. Il s'agissait d'une eau dégénérée et sédative. Les fouilles entreprises en 1853 - 1854 diminuèrent le volume des sources alimentant l'établissement BRUZAUD que le tremblement de terre de 1856 fit disparaitre. L'établissement fut acquis par la vallée de Mme BRUZAUD Veuve et consort le 27 novembre 1856 pour 50.000 francs.

LES YEUX :

Cette source nait à la même altitude que MAHOURAT, elle était anciennement appelée BAYARD. Coulant à quelques pas de la grotte de MAHOURAT elle fournissait 2860 litres par 24 heures (DURAND FARDEL) Jules FRANCOIS la considérait sans usage en 1860.

DETERMINATION DES CONSTANTES PHYSIQUES

Les déterminations des constantes physiques des sources exploitées ont été effectuées aux points de prélévements : Griffons ou buvettes. Elles ont porté sur la température, le pH, la résistivité, le potentiel d'oxydo-réduction.

- TEMPERATURE ET DEBIT :

Nous n'avons pas pu effectuer nous-mêmes les mesures de débit aux griffons à raison des difficultés techniques que cette détermination aurait présenté. Nous donnons les déterminations effectuées par G. FENEYROU.

Il est intéressant de comparer les débits des sources donnés à différentes époques dont les plus anciens sont communiqués par LOMET en 1795. Certes il n'est pas possible d'effectuer des comparaisons précises entre les résultats donnés par les différents auteurs car aucun n'indique le mode de détermination utilisé. Cependant on peut se rendre compte de l'importance relative des sources entre elles en comparant les débits constatés à une époque donnée par un même auteur ce qui écarte les causes d'erreurs dues aux techniques utilisées. Il est intéressant de constater l'évolution de l'importance de chaque source au cours de presque deux cents ans et surtout l'incidence des recherches des griffons en vue d'améliorer leur captage, effectuées au milieu du XIX° siècle et qui ont profondément modifié l'économie de la station.

Si après la Révolution les débits des sources des 2 groupes NORD et SUD étaient sensiblement équivalent il n'en est plus de même maintenant où les débits

de ces dernières est le double de celui des sources du Pic des Bains 324m3.280 par jour contre 875m3.536 d'après G. FENEYROU.

Lesdifférences observées dans les débits ne sont pas uniquement imputables à des imprécisions de mesure mais sont les conséquences des travaux qui ont eu pour résultats d'améliorer le captage et la découverte des griffons.

Les sources du groupe NORD ont profité des captages de griffons qui ont beaucoup accru les débits de CESAR et des ESPAGNOLS. La source de PAUZE dont le débit à la fin du XVIII° siècle était le 1/10 de celui des ESPAGNOLS n'en fait plus que le cinquantième.

Le groupe SUD a été le grand bénéficiaire des travaux de captage de 1850 avec le captage des OEUFS qui est actuellement la source dont le débit est le plus important de la station. Dans ce groupe, seule LA RAILLERE.(a tout son débit diminuer) elle a un débit inférieur à celui donné par J. FRANCOIS.

La température des différentes sources est assez homogéne car elle varie de 33°5 pour SAINT SAUVEUR à 54°2 pour les OEUFS l'écart le plus important entre les trempératures se trouve dans le groupe SUD. En effet, le groupe NORD ne varie que de 34° [illegible]AR à 47°2.

Nous constatons ici comme l'avait noté R. VIGNES à BAGNERES une concordance entre la température et le débit. En effet les sources les plus abondantes sont les plus chaudes LES OEUFS, LE PRE, CESAR et LES ESPAGNOLS.

Seul PAUZE fait exception. Ceci n'est valable que lorsque les captages sont correctement réalisés c'est-à-dire lorsque les eaux de ruissellement sont bien drainées.

Le tableau donne les températures que nous avons relevées et celles relevées antérieurement.

Il ressort de l'examen du tableau une assez bonne concordance entre nos résultats et ceux obtenus par URBAIN en 1924 pour le GRIFFON du ROCHER et la buvette des ESPAGNOLS. Nous trouvons entre les autres résultats des divergences plus ou moins importantes. Plusieurs facteurs conccurent à ce manque d'homogénéité.

D'une part, il y a une imprécision sur le point où la température est relevée, en effet seul URBAIN le mentionne avec précision les autres auteurs omettent de signaler si la température qu'ils donnent est celle relevée à la buvette ou du griffon et dans ce dernier cas, de quel griffon il s'agit lorsqu'il y en a plusieurs pour la même source.

D E B I T S

	LOMET en pieds cubes /24heures	LATOUR 1891		Jules FRANCOIS 1960
	1056	224.000	202m3	224.755
'IEUX rć	352	66.000	73m3	55152 11160
BLS	3168	82.000	4m3	82.390
HER		120.000	45m3	
	160	31.000	208m3	31.248
S 1 2	144	30.000	43m3	21.600 8.640
AT		22.000	74m3	21.600
UX		3.000		2.880
UFS		550.000	456m3	450.780
SAUVEUR		25.000	21m3	24.690
LLERE ée ée	3.072	99.000	44m3	57.600 17.904 24.000
U				
SET		29.000		17.560 12.800

T E M P E R A T U R E

S	NOS RESULTATS	URBAIN	VILM	DESCLOIZAUX	FIHOL	J. FRANCOIS
n I	46°2	45,6				
II	44°5		47°	46°65	48°40	59°5
III	47°2					
e		42°9				
OL						
n I	46°2	43°5	46°	44°25		
II	44°5				48°20	46°
e		42°5				
n	40°9	40°8				
e		33°3				
n	41°2	44°		44°75	41°	45°
e						
RE						
n	39°5	38°6	39		40°1	
e	37°7	38°3				38°3
n	49°	48°1		48°5		47°7
e						
S						
n C	44°	46°15		42°85	43°3	41
n S	45°6	47°				47°1
e						

Nite

T E M P E R A T U R E

	NOS RESULTATS	URBAIN	WILM	DESCLOIZAUX	FIHOL	J.FRANCOIS
FS	54°2	51°75 51°75		53°8	52°6	
T		49°15 à 51°9 49°35		49°	50°	49°8
AUVEUR	33°5		33°8	30°		

MESURE DU pH :

Le pH des eaux a été mesuré aux griffons avec un pHmètre portatif muni d'un correcteur de température. Les tarages ont été effectués avec des solutions tampons préalablement amenées à la température de l'eau ce qui fut rendu nécessaire pour l'exactitude de la mesure.

Les résultats obtenus en 1966 sur l'ensemble des sources sont consignés dans le tableau suivant ainsi que ceux obtenus par d'autres auteurs.

Les valeurs de pH données en 1924 par URBAIN ont été obtenues par la méthode colorimétrique ce qui peut expliquer certaines divergences avec nos résultats.

Nous n'avons pas obtenu de valeurs identiques pour toutes les sources ainsi que le signalent les résultats d'URBAIN puis de G. BROUSSY et P. PUIG. Bien plus, il faut noter que nous n'avons pas obtenu les mêmes valeurs de pH pour une même source à des époques différentes. Ceci permet d'expliquer les différences enregistrées entre le pH de l'eau prélevée au griffon et à la buvette pour une même source, et de ne pas l'imputer au mode de transport.

Les différences entre le pH des sources ne sont pas incompatibles avec les différences de températures observées entre les griffons, car, si ces eaux étaient absolument identiques leurs constants chimiques et physiques dont le pH et la température devraient être elles aussi identiques.

Pour ces raisons, il nous a paru intéressant de suivre le pH des eaux et voir si il présentait des variations dans le temps et en fonction des conditions atmosphériques.

pH DES EAUX

URCES	NOS RESULTATS 1968	BROUSSY	URBAIN
SR			
ffon 47°	9,35		
46°	9,1	9,4	9,4
44°	8,9		
ette	9,4	9,4	
sablage			
AGNOL			
ffon P.PAUZE	9,1		
s.pression	9,75	9,4	
ette		9,4	
ZE VIEUX			
ffon	9,3		
ette	9,0		
RAILLERE			
ffon	9,65	9,4	9,4
ette	9,7	9,4	
PE			
ffon	9,4	9,4	9,4
ette			
BOIS			
ffon B	9,60		
C	9,75		
URAT			
tte	9,60		9,4
fon		9,4	
AUVEUR			

fuite

pH DES EAUX

POINTS	NOS RESULTATS 1985	BROUSSY	URBAIN
LES OLIFS			
Griffon	9,4	9,4	
Cuvette			
LE ROCHER			
Griffon	9,2	9,4	
Cuvette	9,4	9,4	

Nous avons repris les pH des eaux au cours de l'année 1971 à différentes époques :

d'une part en février du 19 au 22, en Avril, Mai et Juillet et enfin en Octobre.

Nous avons voulu ainsi vérifier les différences enregistrées dans les pH des Griffons de CESAR, Pour cela nous avons été amenés à prendre le pH à même le griffon, ce qui permettait ainsi de suivre toute variation dans le temps du pH de l'eau du Griffon. Nous avons donc effectué ces déterminations aux différents Griffons de CESAR et au BAC DE DESSABLAGE.

Ces déterminations ont été réalisées à 3 périodes différentes
- La première s'étalant du 19 au 22 février 1971 : nous avons obtenu

SAMEDI 20 FEVRIER :

- CESAR 48°

pH 8,6 puis 8,2 - 7,7 chute à 4,8 puis 4,4 à 16h.30
5,6 à 18h.30

DIMANCHE 21 FEVRIER :

pH 5,0 à 10 h.30 - 5,5
à 15h.00 pH 7,5 qui baisse à 7 puis 6,5

LUNDI 22 FEVRIER :

matin pH variant de 5,7 à 6,8
qui remonte à 9 à 17 heures

- CESAR 46°

SAMEDI 20 FEVRIER :

pH 7,5 à l'ouverture du Griffon
le pH remonte à 8,8 et retombe à 7 avant de revenir à 8,7

DIMANCHE 21 FEVRIER :

10h.45 pH 7 - 7,2
15h.20 pH 6,3 - 6,5

LUNDI 22 FEVRIER :

le pH remonte à 8,5 - 8,8

- CESAR 44°

SAMEDI 20 FEVRIER :

pH 5,5 puis 9 chute à 8,2 puis 8,4 - 8,5
chute 6,5 - 10h.30
7 11h.00
6,6 15h.30

LUNDI 22 FEVRIER :

pH 8,6 - 8,7

BAC DE DESSABLAGE :

le bac se met en pression l'air souffle pH 7,5 - 7,6 qui chute à 7.
baisse de niveau de l'eau le pH remonte à 9,4
ceci relève sur 20 cycles.

DIMANCHE :

pH 9 pour niveau bas
pH 7,5 pour grandes eaux.

15h.45

pH 8,4 pour grandes et basses eaux
pH 6,2 pour grandes eaux pendant le temps CESAR 46°
et 44° : pH 9 48° pH 6,7 retour à pH 7

16h.00
le pH retombe à 5,1

LUNDI 22 FEVRIER :

pH 8,6 - 8,9

Ces variations observées pendant une période faisant suite à une abondante chute de neige, font penser que l'on pouvait retenir l'éventualité d'infiltration d'eaux de ruissellement qui pouvait perturber les constantes physiques de l'eau. En effet le niveau de l'eau dans les griffons était monté et certains débordaient, d'autre part l'eau ruisselait des parois de la galerie.

Il était cependant intéressant de déterminer si les variations observées étaient des phénomènes périodiques dans la vie de la source ou s'il s'agissait d'accidents dûs à des conditions particulières.

Nous avons pour cela enregistré les pH sur 24 heures avec un pHmètre enregistreur photovolt. Par temps sec, les pH n'ont varié que de 1/10° d'unité pH.

DESSABLAGE : 9,2 - 9,3
CESAR 44° : 9,3 - 9,4
CESAR 48° : 9,2 - 9,3
CESAR 46° : 9,2 (non enregistré).

Ces déterminations ont été effectuées pendant une période séche - 17 Avril.

Ainsi le pH des eaux est bien fixe aux alentours de 9,3

les pH relevés le 1 Juillet ont été de :
9,1 à CESAR 48° et 9,2 à CESAR 44°. Cependant l'eau du bac de DESSABLAGE variait entre 8,7 et 9 selon le moment.

On pourrait penser que le pH des eaux est sensiblement constant et que les pollutions par des eaux superficielles étaient ainsi la cause des différences enregistrées dans les pH . Nous avons pensé qu'il était intéressant de déterminer si ces pollutions par des eaux sauvages que nous avons rencontrées à la suite de temps de pluie ou de fonte de neige en février 1971 se produisaient en saison sèche. Nous avons donc choisi d'effectuer de nouvelles mesures en Octobre, à la suite d'une période sèche et après que le temps se soit maintenu au beau l'intérieur de la galerie de captage étant sec :

LE 4 OCTOBRE :

DESSABLAGE : pH 6,9 - 9,1 le matin 8,9 à 16h.00
CESAR 48° : 9,0
CESAR 46° : 8,9
CESAR 44° : 8,4

LE 5 OCTOBRE :

BAC DE DESSABLAGE : le pH qui était de 7,5 monte à 8,5 et retombe à 8 à 15h.30 et se stabilise par la suite à 8
CESAR 44° : 9,0
CESAR 46° : le pH baisse à 6,5 et remonte à 8,4 avant de se fixer à 8,2
CESAR 48° : 9,1

Le pH de ces eaux est donc manifestement soumis à des variations qui sont imputables à des apports étrangers. Ces variations ne se produisent principalement qu'en saison humide. Elle expliquent les différences entre les pH des différentes sources et des différents griffons que nous avons déjà relevés en Mai 1966 lors du premier travail d'ensemble fait sur les eaux de CAUTERETS

E V O L U T I O N du pH

L'évolution du pH des eaux sulfureuses est connue depuis longtemps. L'étude de l'action de l'eau et plus particulièrement de l'oxygène sur les eaux sulfureuses a été l'objet d'études de nombreux auteurs dont D. MASSY, D. DUFRENOY, P. CAZAUX D. CANNELLAS, comme le rappelle R. VIGNES qui a essayé de préciser le rôle de l'oxygène de l'air sur l'eau de LABASSERRE, sulfureuse, froide. Nous avons repris une partie du protocole expériemental utilisé par cet auteur afin de comparer l'évolution de ces eaux chaudes et moins sulfurées avec celle de l'eau de LABASSERRE.

Abandonnée au contact de l' air, l'eau de CESAR voit son pH qui était de 9,4 au départ diminuer et se stabiliser vers 8,1 au bout de 17 heures. Ces chiffres sont très proches de ceux obtenus par G. BROUSSY et Ph.PUIG sur les différentes sources de CAUTERETS.

Nous n'avons pas observé sur ces eaux la chute rapide du pH signalée par R. VIGNES sur l'eau de LABASSERRE du groupe de BAGNERES. Ce qui semblerait confirmer la présomption que la diminution du pH de l'eau serait occasionnée par une oxydation des sulfhydrates en sulfates. Cette transformation pouvant se réaliser par une oxydation directe des sulfhydrates en sulfates ou par une oyxdation donnant naissance à des composés intermédiaires sulfites et thiosulfates selon les équations III et IV et la transformation du soufre libre qui avait pu se former dans les premiers moments en sulfates selon la réaction II .

En effet l'eau de LABASSERRE voit son pH baisser plus rapidement que celle de CESAR dont le degré sulfhydrométrique est trois fois plus faible.

Nous avons d'autre part, étudié l'influence du vieillissemer de l'eau sur l'évolution du pH.

HYPOTHESE DE L'OXYDATION DES SULFHYDRATES PAR L'OXYGENE

Réaction de Réduction de l'oxygène -

$$2e + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \longrightarrow 2\ OH^-$$

- Réaction d'oxydation directe du sulfhydrate en sulfate.

$$HS^- + 4\ OH_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 9\ H^+ + 8\ c$$

$$8e + 2O_2 + 4OH_2 \longrightarrow 8\ OH^- \qquad \text{(I)}$$

$$HS^- + 2O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+ \qquad \text{chute pH}$$

- Réaction d'oxydation de sulfhydrate en sulfate avec passage par l'intermédiaire de soufre libre

$$HS^- \longrightarrow S + H^+ + 2e$$

$$2e + 1\ O2 + H\ 2O \longrightarrow 2OH^- \qquad \text{(IIa)}$$

$$HS^- + \frac{2}{2} 1\ O\ 2 \longrightarrow S + OH^- \qquad \text{augmentation du pH}$$

$$S + 4O\ H2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6e$$

$$6e + \frac{3}{2} O\ 2 + 3\ H_2\ O \longrightarrow 6O\ H^- \qquad \text{(II b)}$$

$$S + \frac{3}{2} O_2 + H_2\ O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\ H + \qquad \text{chute pH}$$

I - Réaction d'oxydation du sulfhydrate en sulfate avec passage par l'intermédiaire du sulfite

$$HS^- + 3\ H_2O \longrightarrow SO_3^{2-} + 7\ H^+ + 6e \qquad \text{(III a)}$$

$$6e + \frac{3}{2} O_2 + 3\ H_2\ O \longrightarrow {}^{2}6\ OH^- \qquad \text{chute du pH}$$

$$HS^- + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow SO_3^{2-} + H^+$$

$$SO_3^{2-} + H_2\ O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\ H^+ + 2e$$

$$2e + \frac{1}{2} O2 + O\ H_2 \longrightarrow 2\ OH^- \qquad \text{(III b)}$$

$$SO_3^{2-} + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} \qquad \text{pH constant}$$

IV - Réaction d'oxydation du sulfhydrate en sulfate avec passage par l'intermédiaire du thiosulfate.

$$2\ HS^- + 3\ H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 8\ H^+ + 8e$$

(IV a)

$$8e + 2O_2 + 4\ H2O \longrightarrow 8\ OH^-$$

$$HS^- + 2O_2 \longrightarrow S_2O_3^{2-} + H\ 2O$$

pH C^{st}

$$S\ 2O_3^{2-} + 2\ H\ 2O \longrightarrow 2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 4e \quad (\text{IV b})$$

$$4e + O_2 + 2\ H\ 2O \longrightarrow 4\ OH^-$$

$$S\ 2O_3^{2-} + 2O \longrightarrow 2\ SO_4^{2-}$$

pH C^{st}

R. VIGNES avait remarqué que l'exposition à l'air de l'eau sulfureuse de LABASSERRE immédiatement après son émergence occasionnait après un laps de temps de demi -heure environ une légère élévation du pH de l'ordre d'un dixième d'unité : ce même phenomène se retrouve sur l'eau de CESAR. Il nous parait imputable à la transformation d'une partie du sulfhydrate présent dans l'eau en soufre libre selon la réaction IIa.

Cette réaction explique d'autre part la stabilité du pH malgré la baisse de la sulfuration rencontrée sur l'eau vieillie à l'abri de l'air.

Nous avons constaté la stabilité du pH de l'eau conservée à l'abri de l'air en flacon bien bouché ou en ampoules scellées comme l'a indiqué R. VIGNES au sujet de l'eau de LABASSERRE(Basses Pyrénées) le pH ne varie pas après plusieurs années de conservation bien que l'on note une baisse de sulfuration. Ainsi sur l 'eau de CESAR conservée pendant 5 ans en ampoules scellées nous avons trouvé un pH de 9,45 légèrement supérieur à celui qu'elle présentait lors du prélévement.

De même nous avons observé comme antérieurement l'avait noté R. VIGNES que la baisse de la valeur du pH de l'eau exposée à l'air est plus lente dans le cas d'une eau conservée plusieurs années sans contact avec l'air ni avec les gaz en équilibre au-dessus de sa surface que dans le cas d'une eau venant d'être prélevée. ce qui l'avaitamené à conclure à la nécessité de conserver les eaux sulfurées à l'abri de tout contact avec l'air pour leur conserver leur maximum d'efficacité thérapeutique attendu que l'action physiologique et thérapeutique est dans une certaine mesure liée au pH.

Il faut en effet 98 heures pour arriver au pH de 8,1 dans le premier cas et 17 dans le second cas.

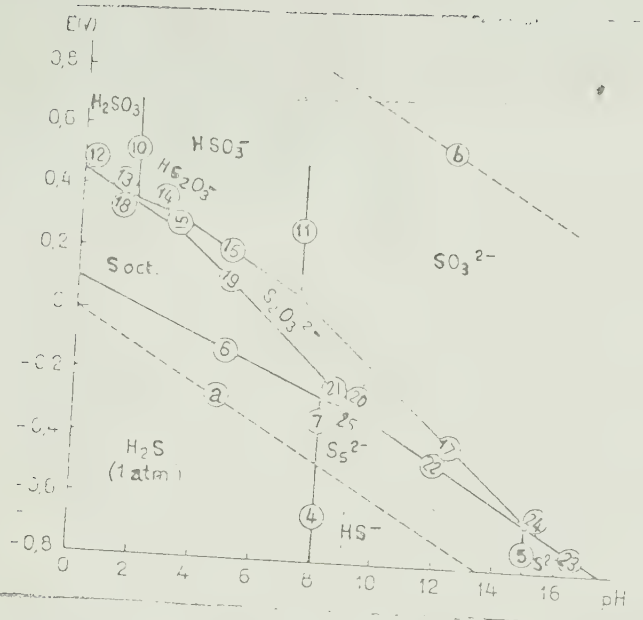
Ph à l'ouverture	9,45	7 heures	8,7
30' après	9,4	72 "	8,3
60' "	9,3	96 "	8,1
5 h. "	9,0		

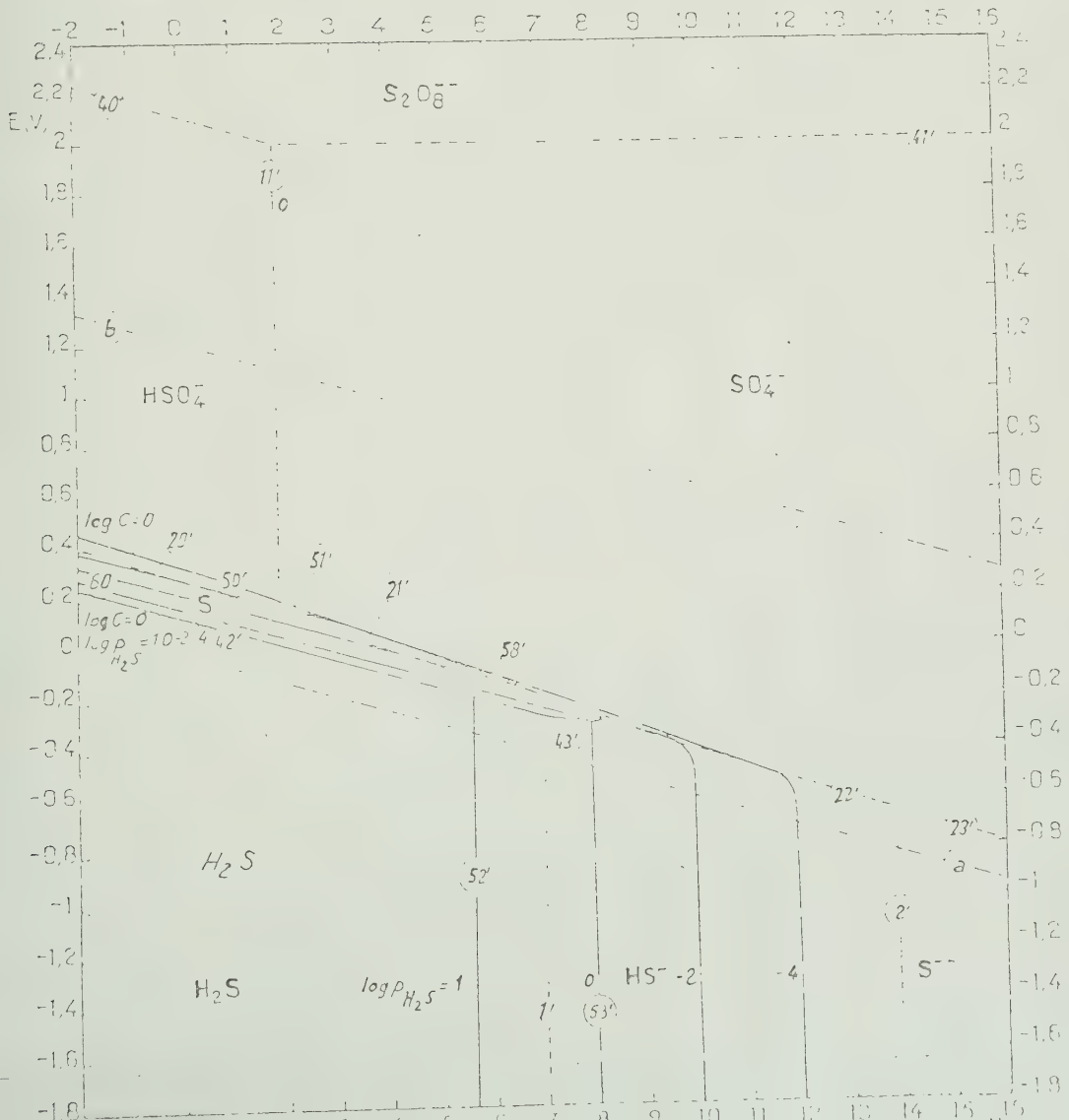
Cette différence dans la rapidité de l'évolution du pH suivant que l'eau a été au préalable conservée à l'abri de l'air ou non provient du processus d'oxydation des sulfhydrates en sulfates. Au cas où l'eau est immédiatement après son prélèvement exposée à l'air l'oxydation qui se produit doit obéir en majeure partie à l'équation I alors que dans l'autre cas le processus indiqué par les équations IIa et IIb est prodominant .

Nous avons noté d'autre part que le pH se stabilise aux alentours de 8,0 et reste stable à cette valeur pendant un temps assez long. En effet, nous avons vérifié pendant 10 jours qu'il se maintenanit à cette valeur et ceci que, l'eau ait été exposée à l'air immédiatement après son prélévement ou après un délai plus long pendant lequel elle a été conservée à l'abri de l'air et des gaz en équilibre au-dessus de sa surface.

Nous avons d'autre part retrouvé pour les eaux de BAREGES source TAMBOUR et d'AX les THERMES source CANON la stabilité au même pH de 8,0 . A ce stade le sulfhydrate a disparu et est transformé en sulfate comme cela se retrouve dans le diagramme ci-contre.

Il est utile d'insister sur l'influence des différents facteurs intervenant dans la valeur du pH de ces eaux sulfureuses car on comprend ainsi les difficultés rencontrées pour mesurer le rH_2


E(V)
0,8
0,6
0,4
0,2
0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
H_2SO_3
HSO_3^-
$HS_2O_3^-$
SO_3^{2-}
$S_2O_3^{2-}$
Soct.
H_2S
(1 atm)
S_5^{2-}
HS^-
S^{2-}
a
b
0 2 4 6 8 10 12 14 16 pH


E.V.
$S_2O_8^{--}$
HSO_4^-
SO_4^{--}
S
H_2S
HS^-
S^{--}
log C=0
log C=0
$\log p_{H_2S}=10^{-2}$
$\log p_{H_2S}=1$
a
b
-2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 pH

R E S I S T I V I T E

Les mesures ont été effectuées à l'émergence à l'aide d'un résistivimètre Philips. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau qui suit en même temps que ceux obtenus en 1904 par BORDIER et JULIA et vingt ans après par URBAIN qui ont pour cette détermination utilisé un pont de KOHLRAUSCH.

Les résultats obtenus à plus d'un demi-siècle d'écart sont concordants. Les résistivités des sources de CAUTERETS permettent de les classer en deux groupes distincts qui correspondent à deux groupes géographiquement bien délimités. Cette différence entre les résistivités se retrouve dans la minéralisation. La source du groupe NORD dont la résistivité est la plus basse sont en effet plus minéralisées que celle du groupe SUD en particulier en ions alcalins, Na^+ K - + Li^+ et ainsi qu'en fluor et en sulfure.

Nous n'avons par contre pas recherché si, il y avait des variations de résitivité des eaux en fonction de la pluviosité comme nous l'avons fait pour le pH. Il est à penser que nous aurions dans ce cas observé des modifications des valeurs trouvées signant ainsi un apport d'eau.

RESISTIVITE

CES	BORDIER 1904	URBAIN 1924	NOS RESULTATS 1968
R			
fon 47°			4090
46°			4260
44°		3880	4090
cte	3824		4110
GNOLS			
fon p. e			4150
fon pression		3880	4200
cte	3839		
E			
fon	4338	3740	
te	4000		
OCHER			
on		3740	4280
te	3906		3870
ILLERE			
on			4060
te	4620	4440	4820
RAT			
on			
te	4520	4310	5070
E			
on	4350	4355	4910
te			

ite

RESISTIVITE

CES	BORDIER 1904	URBAIN 1924	NOS RESULTATS 1966
UFS on te	4565	1400	5100
VEUR on	4600		5200

		sulfaté mg/l	Na mg/l	K mg/l	Li mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Cl mg/l	F mg/l
César Griffon	44	4090	281	61	2,06	0,25	4	0,20	35,9	2,06
	46	4090	273	62,4	2,06	0,23	4	T	38,8	1,78
	48	4260	273	63,6	1,94	0,22	4,10	0,24	37,3	1,96
Rocher Griffon		4260	269	58,8	1,91	0,22	4,6	0,24	37	1,87
Espagnols - PAUZE pression		4150	271	61	1,96	0,20	3,9	0,24	36	2,02
souspression		4200	-	58,4	2,0	0,23	3,8	0,53	38	1,98
Le Raillère Grif.1		4800	234	45,2	1,68	0,15	3,8	0,24	34,1	1,55
Le Pré sortie vanne		4.900	214	44,1	1,70	0,17	4,3	0,19	28,8	1,94
Mahourat Buvette		5070	248	44	1,68	0,16	4,3	0,20	28,8	1,14
Oeufs Griffon 1		5100	232	55	1,78	0,17	4,2	T	30,5	1,97
Bois Griffon B		4840	228	44	1,96	0,17	5,8	T	33,5	1,82
Bois Griffon C		5300	213	41	1,54	0,16	4,10	0,19	27,5	1,56
St Sauveur Grif.		5260	227	48,4	1,6	-	5,1	0,19	32	1,83

Les sources du groupe NORD, dont la résistivité est inférieure à celle du Groupe SUD présentent une teneur supérieure à celle des sources du Groupe SUD en Na^+ Li^+ K^+, Cl^- et F^-. Il n'y a par contre aucune différence significative dans la teneur en alcalino tereux.

POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION - rH_2

Le potentiel d'oxydo réduction des eaux a été mesuré à l'aide d'une électrode combinée METHROM EA 217 reliée à un potentiomètre METHROM dont l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions de potentiel connu. Nous avons utilisé une électrode combinée platine CALOMEL ce qui élimine toute interférence des chlorures.

Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de G. BROUSSY et Ph.PUIG, nous avons exprimé les résultats sous forme de rH_2 obtenus à partir du pH et du potentiel d'oxydo réduction de l'eau en appliquant la formule :

$$rH_2 \text{ à } 25° = \frac{E + 0,06\ pH}{0,03} = 2\ pH + \frac{E}{0,03}$$

le potentiel d'oxydo réduction est donné par rapport à l'électrode à hydrogène.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL :

Les mesures ont été effectuées sur l'eau prélevée dans le griffon qui venait d'être ouvert sur le moment et qui était donc en contact avec une atmosphère formée par les gaz spontanés dont nous donnons la composition plus loin. Sur une partie aliquote de cette eau, la mesure du pH était réalisée et sur une partie à l'abri du contact de l'air, la mesure du potentiel d'oxydo réduction était réalisée. Les déterminations furent effectuées immédiatement après le prélévement car les appareils de mesure étaient amenés à même les galeries où les prélévements sont effectués. L'eau était prélevée dans des récipients de verre bien bouchés dans lequel l'électrode était introduite à travers un bouchon paraffiné dans lequel une fente avait été pratiquée pour permettre l'évacuation du trop plein de l'eau correspondant au volume d'eau déplacé par l'électrode. Nous avons ainsi pu réaliser des

mesures sur une eau qui n'avait jamais été en contact avec l'air. Des résultats obtenus il n'est pas possible de déterminer 2 groupes dans les sources de CAUTERETS contrairement à ce qui était réalisable pour la résis tivité. On peut seulement se rendre compte que le groupe SUD est plus homogène que le groupe NORD (variation de 16 à 20,5 contre 14 à 21,5). Dans le groupe il est à noter que la différence du RH_2 obtenu par les 2 griffons des ESPAGNOLS 14 et 21,5 et la similitude qui existe entre ceux du ROCHER 21, de PAUZE 21,5 et des ESPAGNOLS PAUZE 21,5.

Les résultats obtenus laissent voir dans l'ensemble une bonne concordance avec ceux de G. BROUSSY et Ph.PUIG, sauf dans le cas de CESAR, des ESPAGNOLS et de MAHOURAT.

Une deuxième série de mesures qui a porté sur les différents griffons de CESAR, a été exécutée dans le courant de 1971. Elle avait pour but de vérifier le potentiel redox de l'eau variait. Cette fois, l'eau du griffon n'était plus en contact avec les gaz spontanés mais avec l'atmosphère qui régnait dans la galerie de captage. En effet, les griffons ont été ouverts et sont restés ouverts. La détermination des pH et potentiel redox ont été effectués dans le griffon lui-même.

D'autre part, nous avons pu constater qu'au moment où ces déterminations ont été effectuées concomitamment avec celle du pH les débits des griffons ont variés. En effet, ces derniers ont débordé.

Ce phénomène est sûrement imputable à des infiltrations accidentelles d'eau. A cette période de l'année comme nous l'avons déjà dit, il y eut d'importantes chutes de neige et l'eau ruissellait dans la galerie de captage. Il n'est donc pas exclu que cet établissement temporaire du débit de l'eau aux griffons soit imputable à des arrivées d'eaux de ruissellement. Nous avons fait

de nouvelles mesures en saison sèche (Octobre). Des variations importantes du potentiel redox de l'eau ont été observées et consignées dans le tableau ci-après.

ETUDE DES VARIATIONS DU POTENTIEL D'OXYDO REDUCTION DE L'EAU :

De la même manière que nous avons essayé de suivre les variations de pH de l'eau, nous avons voulu voir si le potentiel d'oxydo réduction de l'eau variait. .. Nous avons pour cela repris une étude systématique du potentiel d'oxydo réduction de l'eau des différents griffons de CESAR en Février et Octobre 71 c'est-à-dire à deux époques fort différentes pour les conditions météorologiques : lors du printemps pluvieux et en période automnale séche. Nous avons d'autre part relevé les potentiels d'oxydo réduction de CESAR 44° et CESAR 48° en Avril de la même année. Les résultats obtenu sont consignés dans le tableau suivant :

ue du èvement	CESAR Griffon 44°		CESAR Griffon 46°		CESAR Griffon 48°		Bac Dessablage	
	pH	E(mv)	pH	E(mv)	pH	E(mv)	pH	E (mv)
RIER 71	8,4} 8,5}	+ 10	7 } 7,2}	+60+80 +110	7 } 7,8}	+90+70	7	+ 220
	7	+10+20	6,3 8,5 8,7	+ 130	4,8 5 6,7	+130 +130 +110	8,6} 8,9}	
IL 71	9,35 9,4	-70			9,4	-170 -180	9,3	- 170
BRE 1	8,4 9,1 9,0	-30 +60 -110	8,9 6,5 8,2	+20 -70	9,0 9,1	-180 -210	8,9 9,1 9,0 9 7,5} 8 } 8,5	- 60 - 40 -150 + 30 -110 -110-130

Variations concomitantes au potentiel d'oxydo réduction de l'eau et du pH.

RESULTATS rH_2

Nos résultats rH_2		G. BROUSSY rH_2
CESAR 48°	18	
46°	19	16
44°	17,5	
Buvette	19,5	17
ESPACIOLS		
Griffon	14	
	21,5	10,4
Buvette	19,6	17,5
PAUZE		
Griffon	11,5	
Buvette	25	
ROCHER		
Griffon	21	19,2
Buvette	20,5	20,3
LA BAILLERE		
Griffon	18	
Griffon secondaire	19	17,4
	16	
Buvette		17,3
LE BOIS		
Griffon	16	
	16	
Buvette		

CONCLUSIONS :

Il ressort des résultats obtenus que le pH et le potentiel d'oxydo réduction des eaux de CESAR, sur lesquelles cette étude a porté sont soumis à des variations notables. Ces variations observées à même les griffons laissent penser à des arrivées d'eaux d'origine superficielles. Il faut cependant ne pas perdre de vue les difficultés qu'il y a à mesurer avec précision les potentiels d'oxydo réduction dans les conditions réalisées dans les laboratoires et se rappeler en lisant les résultats qu'ils ont été obtenus dans des conditions difficiles à l'intérieur des galeries, où il a fallu amener le courant électrique et préserver les appareils de l'humidité ambiante.

Nous avons d'autre part voulu suivre dans le temps le potentiel d'oxydo réduction des eaux.

- Evolution du potentiel d'oxydo réduction des eaux dans le temps

L'étude des variations du potentiel d'oxydo réduction des eaux de CAUTERETS a été effectué par G. BROUSSY et Ph.PUIG. Dans cette étude ces auteurs ont suivi l'évolution du rH_2 de l'eau sur un laps de temps de 24 heures. Ils ont noté que les eaux atteignent assez rapidement une valeur limite qui est identique pour une même source quelque soit le point de prélévement.

Nous avons essayé de suivre l'évolution du potentiel d'oxydo réduction de l'eau ayant vieilli.

Les mesures ont été effectuées dans le cas particulier au laboratoire c'est-à-dire dans des conditions expérimentales bien meilleures que celles obtenues aux griffons.

Nous avons mesuré le potentiel d'oxydo réduction de l'eau conservée dans les conditions suivantes :

1er CAS -

- Eau CESAR BUVETTE conservée 90 heures dans un flacon rempli bien bouchhé

2éme CAS -

- Eau CESAR GRIFFON 48 conservée en ampoule scellée pendant 5 ans

3ème CAS -

- Eau CESAR GRIFFON 48° , 46° et 44° conservée trois mois dans des flacons remplis à moitié.

Nous avons d'autre part pris les potentiels d'oxydo réduction des eaux de BAREGES sources TAMBOUR et d'AX les THERMES source CANON conservée 3 semaines d'une part dans des récipients bouchés et d'autre part laissées en contact avec l'air dans un bécher.

Nous avons obtenu les chiffres ci-après.

er CAS -

Nous avons obtenu un potentiel d'oxydo réduction de + 10 mv

le pH de l'eau était de 9,40

Nous avons noté que le barbottage de l'oxygène dans cette eau et l'agitation étaient sans influence sur les valeurs du potentiel d'oxydo réduction.

2ème CAS -

le potentiel d'oxydo réduction qui était de +150 mv à l'ouverture des ampoules monte et se stabilise à 110 mv.

le pH de cette eau était de 9,45

3ème CAS -

le potentiel d'oxydo réduction obtenu est

- eau GRIFFON CESAR 48° - E = + 300 mv pH 8
- 46° - E = + 340 mv pH 7,8
- 44° - E = + 330 mv pH 7,8

4ème CAS -

Cas d'eaux conservées en flacon remplis au 4/5 et bouchés.

- Eau source TAMBOUR(BAREGES)
  potentiel d'oxydo réduction de + 195 mv qui monte et se stabilise à + 210 mv pour un pH de 9,50
- Eau source CANON (AX les THERMES)
  potentiel d'oxydo réduction de 80 mv pour un pH de 9,2

Cas des mêmes eaux conservées dans un bécher au contact de l'air
E = + 315 mv pour l'eau des sources TAMBOUR et CANON le pH étant le même 8

On peut dès lors noter que les eaux sulfureuses sodiques conservées au contact de l'air se stabilisent à un même potentiel d'oxydo réduction variant de + 300 mv à + 330 mv
On se trouve ainsi dans la zone ou tout le soufre est à l'état de sulfate selon le tableau d'équilibre stable du système eau-soufre à 25°C.

ETUDE CHIMIQUE

HISTORIQUE :

Les eaux de CAUTERETS ont fait l'objet d'études chimiques dès le XVIII° siècle. POUMIER nous rapporte la composition des eaux de LA RAILLERE et des ESPAGNOLS dans lesquelles étaient mis en évidence la présence d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique et celle du "carbonate de chaux, de silice et de soufre " dans le précipité insoluble, restant une fois le résidu d'évaporation de l'eau traitée par " l'esprit de vin " l'eau distillée froide et bouillante. Cyprien CAMUS donne la composition des différentes sources de CAUTERETS dans lesquelles il trouve, en autre gramme au litre de "Gélatine".

Il fallut attendre 1860 pour que les premières analyses chimiques précises soient effectuées. LATOUR réalise l'analyse de l'eau du ROCHER que devait refaire en 1878 GARRIGOU.

En 1861 FILHOLet REVEIL analysèrent les sources des OEUFS, DE CESAR, DES ESPAGNOLS, de LA RAILLERE, de MAHOURAT, DU BOIS, de PAUZE-VIEUX, WILLM examina les eaux de la RAILLERE de CESAR et LES ESPAGNOLS en 1862. Au début du siècle GARRIGOU effectua les analyses de SAINT SAUVEUR et DU PRE.

En 1924, une étude détaillée a été réalisée sur les sources de CAUTERETS, DE CESAR, LA RAILLERE, DU PRE, DE MAHOURAT par URBAIN. Mais aucune étude portant sur la totalité des sources de la station n'avait été réalisée c'est pourquoi nous l'avons entreprise.

D'autre part, toutes les déterminations effectuées étaient antérieures aux travaux, qui furent réalisés en 1963 et qui eurent pour effet de modifier le transport et la répartition des eaux.

Nous avons, en particulier, essayé de déterminer sous quelle forme se trouvaient les composés de soufre.

Le dosage de certains éléments en raison de leur instabilité a été effectué sur le lieu de prélévement tel est le cas pour l'alcalinité, le dosage des composés soufrés à l'exclusion des sulfates et l'oxygène dissous.

La plupart de ces dosages ont été effectués au Laboratoire de Toxicologie de l'U.E.R. de Pharmacie de TOULOUSE et à l'INSERM U.57 de VIGOULET AUZIL.

Comme il est nécessaire pour pouvoir apprécier la valeur des résultats de connaitre les techniques par lesquelles ils ont été obtenus nous indiquerons tout d'abord les méthodes utilisées, sans entrer dans le détail, sauf dans les cas où après nous être heurtés à des difficultés, nous avons dû apporter quelques modifications nécessaires pour éviter certaines erreurs.

TECHNIQUES UTILISEES -

A - Dosages effectués sur le lieu de prélévement :

I - ALCALINITE DE TITRATION -

Nous avons déterminé l'alcalinité de l'eau à la phénol phtaléine et à l'hélianthine. Cette détermination a été effectuée immédiatement pour éviter toute erreur consécutive au vieillissement des eaux, en appliquant la méthode officielle. Nous avons exprimés les résultats en millilitres de soude 0,1 N nécessaire par litre d'eau.

II - SULFURATION TOTALE ET DETERMINATION DES DIFFERENTS COMPOSES SOUFRES -

La détermination des composés soufrés a été effectuée par le dosage iodométrie, en retour, nous avons utilisé des solutions N/50. Nous avons eu recours à la méthode potentiométrique, le point d'équilibre fut déterminé par une mesure relative de potentiel avec un appareil METHROM TIRISCOPE E 366 B.

La totalité des composés soufrés réducteurs a été déterminé dans un premier temps ce que nous avons exprimés en degré sulfhydrométrique correspondant à un centigramme d'iode consommé par litre d'eau.

Dans un second temps, nous avons différencié les composés soufrés réducteurs présents dans les eaux en nous servant du protocole décrit dans "CHARLOT".

Les sulfures et les polysulfures ont été précipités par addition de carbonate de zinc. La solution est agitée laisser décanter une demi -heure est ensuite filtrée. Le filtrat est divisé en parties d'égal volume, sur l'une, on détermine la somme de thiosulfate, sulfite par iodométrie, sur l'autre le thiosulfate seul est dosé après addition de formol à 40 % pour bloquer le sulfite. Il fallu tenir compte du fait que le formol même en milieu acide consommait de faible quantité d'iode. Pour cela, nous avons toujours ajouté la même quantité de formol dont nous avon déterminé la consommation d'iode. Ce fait explique peut-être que le sulfite n'ait jamais été rencontré dans les eaux sulfureuses auparavant par cette méthode, car la quantité d'iode consommé par le formol compensait la diminution de la consommation d'iode provenant du blocage au sulfite.

Avant d'effectuer ces manipulations, l'eau a été additionnée de glycérine pure pour préserver les sulfites

éventuellement présents d'une oxydation qui pourrait se produire pendant la filtration. Un volume déterminé d'eau a été additionné d'une solution de sulfite et porté à 50 degrés pendant 10 minutes pour transformer les polysulfures en thiosulfate . Après refroidissement, du carbonate de zinc a été ajouté pour précipiter les sulfures. Sur le filtrat les thiosulfates ont été dosés après addition d'une quantité connue de formol pour bloquer les sulfites en excès.

- APPLICATION DE LA METHODE COLORIMETRIQUE DE DOSAGE DES SULFURES

Si la détermination du degré sulfhydrométrique ne présente pas de difficulté, il n'en est pas de même quand on veut déterminer avec précision les différents composés soufrés de l'eau.

En effet la détermination exacte des sulfures par la méthode iodométrique dépend de celle des thiosulfates et sulfites dans le cas ou ces derniers sont présents. Or, une précipitation préalable des sulfures est nécessaire pour connaitre la quantité d'iode consommée par ces derniers. Dans le cas 2 questions se posent :

-la précipitation des sulfures a-t-elle été complété .?
-pendant le temps nécessaire à la précipitation et pendant la filtration qui suit, n'y a-t-il pas eu modification des composés soufrés de l'eau?

La précipitation incomplète des sulfures amènerait une consommation d'iode que l'on pourrait imputer aux thiosulfates car elle ne serait pas bloquée par l'addition de formol.

Or, il n'est pas possible de vérifier l'efficacité de cette précipitation par iodométrie. Nous avons utilisé dans ce but la méthode décrite par R. MALBOSC basée sur la formation de bleu de méthylène en ajoutant à l'eau une quantité d'acétate de zinc de façon à obtenir une solution molaire.

à 10 ml de cette solution molaire d'acétate de zinc dans l'eau, on ajoute 2 ml de réactif à la N N' diméthyl phénylène diamine et 0,4 ml de solution de Cl_3Fe à 3%. Le dosage colorimétrique est alors effectué à 650 m/u.

Cette méthode spécifique des sulfures permet ainsi d'en vérifier la bonne précipitation par le CO_3Zn. La recherche des sulfures sur le filtrat s'est révélée inférieure à 10/ug par litre.

A la seconde question, n'y a-t-il pas en modification des composés soufrés de l'eau pendant la précipitation et la filtration on ne peut répondre par la négative même en utilisant la glycérine pour prévenir toute oxydation aussi peut-on proposer pour écarter de nombreuses causes d'erreurs d'effectuer un dosage colorimétrique des composés sulfurés de l'eau. Dans ce cas, pour la teneur en sulfure des eaux il n'est pas nécessaire de faire une solution molaire d'acétate de zinc [illegible] dans l'eau. Il suffit de diluer au 1/20 l'eau sur laquelle on veut doser le sulfure avec une solution d'acétate de zinc molaire.

Cette méthode a donné des résultats très reproductibles et semble particulièrement adaptée au contrôle de la sulfuration des eaux thermales car il suffit d'un matériel très restreint qui se préte bien au prélévement effectué aux griffons.

Etant spécifique des sulfures elle écarte toute interférence provenant d'erreur de manipulation qui aurait pu se glisser lors de la détermination des composés soufrés réducteurs autres que les sulfures.

Cette méthode, d'autre part, donne la teneur en sulfure et sulfhydrate nous semble donc présenter un avantage certain par rapport au dosage en degré sulfhydrométrique car pour ce dernier on dose conjointement avec les sulfures, sulfhydrates et polysulfures, les hyposulfites et les sulfites éventuels qui sont considérés comme des dérivés dégénérés des sulfures.

B - DOSAGES EFFECTUES AU LABORATOIRE :

1°/ Détermination du résidu sulfaté :

Nous avons déterminé le résidu sulfaté après évaporation dans une capsule en platine selon la méthode officielle.

2°/ Recherche et dosage du Fer

Le fer a été recherché et dosé par la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal après réduction par l'hydrosulfite de sodium.

3°/ Dosages des ions alcalins :

Les ions alcalins sodium-lithium ont été déterminés par spectromètre de flamme.

4°/ Recherche et dosage de l'ion ammonium :

Nous avons distillé dans un appareil d'AUBIN 500 ml d'eau alcalinisée par la magnésie. Nous avons recherché sur le distillat recueilli dans 10 ml d'acide sulfurique N/100 l'ammonium par la méthode de NESSLER.

5°/ Dosage du calcium et du magnésium :

Sur 500 ml d'eau que nous avons évaporés en partie le calcium a été dosé par complexométrie.

Sur un même volume le degré hydrothymétrique a été déterminé par complexométrie à pH 10 en présence de complexonate de magnésium et de noir erioéchrome.

6°/ Dosage de l'ion sulfaté :

L'ion sulfaté a été dosé par néphélométrie en précipitant le sulfate par le chlorure de baryum en milieu chlorhydrique : le précipité est mis en suspension avec du subtosan. Ce dosage a été effectué avec transformation des dérivés soufrés en sulfates par l'eau oxygénée à 110 volumes. La teneur en sulfate est obtenue en retranchant des sulfates dosés par néphélométrie les sulfates provenant de l'oxydation des sulfures polysulfures, thiosulfites et sulfites.

7°/ Dosage des chlorures :

Ils ont été déterminés après oxydation par l'eau oxygénée à 110 volumes des composés sulfurés réducteurs par la méthode de Charpentier-Vohlard.

8°/ Dosage des nitrites

Le dosage des nitrites a été opéré colorimétriquement par la réaction de GRIESS.

9°/ Dosage des nitrates

Nous avons dosé les nitrates sur le résidu d'évaporation à sec de l'eau oxydée par l'eau oxygénée à 110 volumes par la coloration obtenue avec le réactif de GRANVAL et LAJOUX.

10°/ Dosage du fluor

La détermination de la teneur en ion fluor a été effectuée par la technique de BELCHER, LEONARD et WEST suivant le protocole opératoire défini par J.L MILLER qui utilise la coloration donnée par l'ion fluor du chélate lanthane alizarine complexone. Cette méthode permet de déceler 1 µg de fluor dans 100 ml de complexe coloré avec une précision de ± 0,5 µg F O et 60 µg fluor dans la prise d'essai. Elle est la meilleure méthode technique de dosage de l'ion fluor (J. ALARY).

11°/ Dosage de la silice

La silice a été dosée après oxydation préalable de l'eau au moyen d'eau oxygénée à 110 volume par formation du complexe silico-molybdétique dont on apprécie colorimétriquement l'intensité de la couleur jaune. Pour éliminer l'interférence due au fluor cet élément a été complexé par l'addition d'une solution d'acide borique à 2,5 %. Cette détermination ne porte que sur la silice ionisée.

La silice totale est obtenue après transformation en silicate, par fusion alcaline à 600° pendant 10 minutes du résidu sec d'évaporation de l'eau.

12°/ Dosage de l'arsenic

Le dosage de cet élément a été réalisé par la méthode de MARTIN et FLORET. L'arsenic sous forme d'arsine est dosé colorimétriquement en se basant sur la coloration rouge qu'il donne avec le diéthylthiocarbonate d'argent en milieu pyridinique. Cette méthode très sensible permet de doser l'arsenic pour des doses comprises entre.

RESULTATS ANALYTIQUES ET INTERPRETATION

Les résultats des analyses chimiques sont exprimés en concentration de chaque élément ou corps composé sous son état le plus représentatif. Ce mode d'expression des résultats a été adopté car il n'est pas possible de préciser avec certitude l'état dans lequel les éléments dosés se trouvent dans l'eau.

Dans les tableaux sont mentionnés les compositions chimiques des eaux que nous avons prélevées en 1966. Ces résultats sont représentés sous forme de tableaux qui permettent de comparer pour chaque point de prélévement les résultats obtenus par chaque auteur.

Certains résultats étant représentés sous forme de groupements hypothétiques ainsi qu'il était de régle au siècle dernier, nous avons été amenés pour faciliter la comparaison, à calculer, à partir de ces groupements hyptothétiques le poids en milligrammes par litre de chaque élément.

Un premier tableau rassemble les degrés sulfhydrométriques des différentes sources. Les résultats obtenus par FILHOL et GARRIGOU différent des nôtres. Seul le résultat obtenu pour l'eau DU BOIS GRIFFON "B" concorde avec celui donné par FILHOL pour LE BOIS. Nous pensons bien que cet auteur n'ait pas spécifié le griffon prélevé il se contente de le désigner par le terme griffon chaud à l'opposé de griffon tempéré, qu'il s'agit de celui que nous appelons GRIFFON B car la température qu'il donne pour ce dernier 43°34 correspond au 44° que nous avons relevée pour le GRIFFON B

et non au 45°6 GRIFFON C.

Tous les résultats obtenus par FILHOL sont supérieurs à ceux que nous donnons à l'exception des OEUFS. Encore faut-il émettre une réserve, car nous avons pris comme GRIFFON des OEUFS correspondant au GRIFFON PRINCIPAL celui que FILHOL appelle GRIFFON de la galerie et auquel il attribue la température la plus élevée. Le manque de précision dans la manière de désigner le griffon ne nous permet pas de certifier qu'il y a identité. En effet, il pourrait s'agir du GRIFFON "SUPERIEUR" dont la sulfuration est plus importante mais la température n'atteint que 51° ce qui ne semble pas correspondre à celle du GRIFFON PRINCIPAL que nous avons prélevé.

Il est donc intéressant, vu la discordance de nos résultats avec ceux obtenus avec FILHOL GARRIGOU d'effectuer la comparaison avec ceux plus récents de G. URBAIN G. BROUSSY, et Ph .PUIG. Il est nécessaire de noter que ces auteurs n'ont pas précisé de quels griffons il s'agissait dans le cas de CESAR et des ESPAGNOLS. Nous avons donc considéré que les eaux avaient été prelévées aux mêmes points qu'URBAIN vu la similitude des résultats obtenus.

Les discordances qui existent pour MAHOURAT, LE PRE méritent quelques commentaires. En effet, la modification en 1961 du captage des sources DU PRE, explique que les résultats de G. BROUSSY et Ph.PUIG soient supérieurs à ceux d'URBAIN. Par contre, le degré sulfhydrométrique que nous trouvons pour MAHOURAT est, comme celui donné par G. BROUSSY et Ph.PUIG nettement inférieur à celui d'URBAIN.

Pour les autres sources les écarts correspondent aux limites de précision des méthodes utilisées.

DEGRE SULFLYDROMETRIQUE

	NOS RESULTATS 1966	URBAIN 1924	BROUSSY	FIHOL	GARRIGOU	WILM
	6,85					
I	5,84	6,10	6,10			8,73
II	7,35			7,89		
	7,35	5,75	5,90			
	6,60	6				
I	6,85		6,0	7,43		8,36
		5	5,7			
	5,07		5		6,66	
	2,54		4,80			
RE						
	5,10	5,04	5	5,75		7,35
	5,0	5,0	4,07			
		4,89	3,90	4,5		
	3,56	4,92	3,30			
	3,80			3,85		
	4,57					
	5,10	4,38	5,10		7,20	
	3,80					

te

DEGRE SULFYROMETRIQUE

	NOS RESULTATS 1936	URBAIN 1924	BROUSSY	FINOL	GARRIGOU	WILM
	4,30	4,63 3,58	4,90	3,51		
VEUR	4,30				3,10	

TABLEAU I

CESAR : GRIFFON II 44°

ACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS 1985	URBAIN
idu sulfaté(mg par litre)		281,0	288
alinité à la phénol phta- ne(cm3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		4,0	
alinité hélianthine 3 SO_4H_2 N/10 par litre)		12,6	
ré sulfhydrométrique		5,84	6,10
ice totale (mg/l)		87,0	86,4
ATIONS(en mg par litre)			
	Fe^{+++}	0	0,2
cium	Ca^{++}	4	5,2
nésium	Mg^{+++}	0,20	0,2
ium	Na^{+}	61,0	61,8
assium	K^{+}	2,06	2,0
nium	Li^{+}	0,23	0,1
onium	NH_4	0	0,04
IONS(en mg par litre)			
fures	$S^{=}$	5,8	6,4
ysulfures	$Sx^{=}$	1,3	
osulfures	S_2O_3	2,24	3,7
fites	SO_3		
fates	SO_4	21,1	17,1
orures	Cl	35,9	41
rites	NO_2		T
rates	NO_3	2,7	T
or	F^{-}	2,06	2
IDES FAIBLEMENT DISSOCIES			
enic	As	0,726	
onate	CO_3	12,0	4,1
ice ionisée	SiO_2	16,7	33,0

TABLEAU II

CESAR : G R I F F ON III ou 47°

CTERES GENERAUX		NOS RESULTATS	FIHOL	WILM
du sulfaté (mg par litre)		272,8		
linité à la phénol phta- e (cm3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		4,8		
linité hélianthine $SO_4H_2N/10$ par litre)		13,6		
é sulfhydrométrique		7,35	7,89	8,73
ce totale (mg/l)		62,0	65	66,8
IONS (en mg par litre)				
	Fe^{+++}		T	T
ium	Ca^{+++}	4,10	10,7	2,6
ésium	Mg^{+++}	0,24	T	0,48
m	Na^{+}	63,6	59,4	65,6
	K^{+}	1,94	T	2,87
ium	Li^{+}	0,22		T
nium	NH_4			T
IONS (en mg par litre)				
ures	$S^{=}$	6,56	9,96	9,9
ulfures	$Sx^{=}$	1,44		
ulfures	S_2O_3	8,44		8,05
ites	SO_3			
ates	SO_4	9,0	4,9	22,5
rures	Cl	39,8	43,6	39,75
ites	NO_2			
ates	NO_3	3,0		
r	F^{-}	1,96		T
DES FAIBLEMENT DISSOCIES				
n mg par litre)				
nic	As	0,029		
onate	CO_3	14,4	32,1	23,5
		16,4	45	45,5

TABLEAU III

CESAR GRIFFONS - I - II - III

RESULTATS 1966

CARACTERES GENERAUX		I 46°	II 44°	III47°
sulfate (mg par litre)		273	281	272,8
nité à la phénol phta- (cm3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		4,8	4	4,9
nité hélianthine SO_4H_2 N/10 par litre)		13,3	12,8	13,2
sulfhydrométrique		6,85	5,84	7,35
e totale (mg/l)		64,0	67,0	62,0
TIONS (en mg par litre)				
	Fe^{+++}	0	0	0
um	Ca^{+++}	4	4	4,1
sium	Mg^{+++}	0,2	0,2	0,24
n	Na^{+}	62,4	61	63,6
sium	K^{+}	2,06	2,06	1,94
um	Li^{+}	0,23	0,23	0,22
lum	NH_4	0	0	0
IONS (en mg par litre)				
res	$S^{=}$	6,72	5,76	6,56
ffures	$Sx^{=}$	1,20	1,28	1,44
lfures	S_2O_3	3,36	2,24	8,44
tes	SO_3	0,8	0	0
tes	SO_4	7,2	21,1	9,0
ures	Cl	37,3	35,9	39,8
res	NO_2	0	0	0
tes	NO_3	3,0	2,0	3,0
	F^{-}	1,78	1,06	1,96
ES FAIBLEMENT DISSOCIES (en mg par litre)				
ic	As	0,027	0,026	0,029
nate	CO_3	14,4	12,0	14,4
e ionisée	SiO_2	17,6	16,7	16,4

ABLEAU IV

L E S E S P A G N O L S

CTERES GENERAUX		GRIFFON PAUZE NOS RESULTATS	FIHOL	WILLM
du sulfate (mg par litre)		2,71		
linité à la phéno phta- e (cm3 SO_4H_2 N/10 par litre)		4,9		
linité hélianthine SO_4H_2 N/10 par litre)		13,6		
é sulfhydrométrique		6,85	7,43	8,36
ce totale (mg/l)			43,7	
IONS (en mg par litre)				
	Fe^{+++}			
ium	Ca^{+++}	3,9	14,8	
ésium	Mg^{+++}	0,24	0,20	0,50
um	Na^{+}	61,4	63,5	61,9
ssium	K^{+}	1,96	T	3,05
ium	Li^{+}	0,20		
nium	NH_4			
ONS(en mg par litre)				
ures	$S^{=}$	7,68	9,5	8,98
ulfure	$Sx^{=}$	0		
ulfure	S_2O_3	6,73		11,2
tes	SO_3	.p.		
tes	SO_4	12	4,9	25,35
ures	Cl	39,0	42,8	38,5
tes	NO_2			
tes	NO_3	3		
	F^{-}	3,02		
S FAIBLEMENT DISSOCIES				
ic	As	0,025		
nate	CO_3	144	19	18,4
e ionisée	SiO_2	17,2		

TABLEAU V

L E S E S P A G N O L S

ARACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS Griffon sous pres.	Griffon de PAUZE 1966
ésidu sulfaté mg par litre)			2,71
calinité à la phéno phta- eine (cm3 SO_4H_2 N/10 par litre)		5,2	4,9
calinité hélianthine cm3 SO_4H_2 N/10 par litre)		13,6	13,6
egré sulfhydrométrique		6,60	6,85
lice totale (mg/l)			48,8
CATIONS (en mg par litre)			
er	Fe^{+++}		
alcium	Ca^{+++}	3,8	3,9
agnésium	Mg^{+++}	0,53	0,24
odium	Na^{+}	58,4	61,0
otassium	K^{+}	2,0	1,96
ithium	Li^{+}	0,23	0,20
mmonium	NH_4		
ANIONS(en mg par litre)			
ulfures	$S^{=}$	7,04	7,68
olysulfures	$Sx^{=}$	1,28	0
niosulfures	S_2O_3	0	6,73
ulfites	SO_3	0	0
ulfates	SO_4	25	12
nlorures	Cl	39,0	39,0
trites	NO_2		
trates	NO_3	2,5	3
luor	F^{-}	1,75	2,02
CIDES FAIBLEMENT DISSOCIES			
rsenic	As	0,025	0,025
rbonate	CO_3	15,6	14,4
lice ionisée	SiO	14,8	17,2

PAUZE VIEUX : Bassin de Recette

TABLEAU VI

ACTERES GENERAUX	NOS RESUSLTATS NOS RESULTATS	FIHOL
idu sulfate(mg par litre)		
alinité à la phénol phta- e (cm3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		
alinité hélianthine 3 SO_4H_2 N/10 par litre)		
ré sulfhydrométrique	4,32	8,18
ice totale (mg/l)		
ATIONS(en mg par litre)		
Fe^{+++}		
cium Ca^{+++}		
nésium Mg^{+++}		
ium Na^{+}	81,0	61,84
assium K^{+}	2,12	T
hium Li^{+}		
onium NH_4		
NIONS en mg par litre)		
fures $S^{=}$	1,92	7,18
ysulfures $Sx^{=}$	0,96	
osulfures S_2O_3	13,64	
fites SO_3	1,6	
fates SO_4	24	4,8
orures Cl		
rites NO_2		
rates NO_3		
or F^{-}		

TABLEAU VII

LE ROCHER : G R I F F O N

ACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS 1966	GARRIGOU	LATOUR
idu sulfaté(mg par litre)		269		255
alinité à la phénol phta-e(cm3 SO_4H_2N/10 par litre)		4,6		
alinité hélianthine 3 SO_4H_2 N/10 par litre)		13,2		
re sulfhydrométrique		5,07	6,66	2,54
ice totale (mg/l)		63,0	59,8	76
ATIONS(en mg par litre)				
	Fe^{+++}			
cium	Ca^{+++}	4,6	5,3	8,32
nésium	Mg^{+++}	0,34	<0,1	1,25
ium	Na^{+}	58,4	57,8	48,6
assium	K^{+}	1,91	2,95	
hium	Li^{+}	0,22		
onium	NH_4			
NIONS				
fures	$S^{=}$	5,44	8,4	9,95
ysulfures	$Sx^{=}$			
osulfures	S_2O_3	6,72	T	
fites	SO_3			
fates	SO_4	21,8	30	23
orures	Cl	36,9	20,4	53,4
rites	NO_2			
rates	NO_3	0,75		
or	$\bar{F}$	1,87		
IDES FAIBLEMENT DISSOCIES				
enic	As	0,030		
bonate	CO_3	13,8		
ice ionisée	SiO_2	14,6		

TABLEAU VIII — LA RAILLERE : G R I F F O N PRINCIPAL

RACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS	FIHOL	WILM
sidu sulfaté (mg par litre)		234,4		
calinité à la phénol phta- ine (cm3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		5,40		
calinité hélianthine m3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		12,4		
gré sulfhydrométrique		5,10	5,75	7,35
lice totale (mg/l)		67,0	50	61
CATIONS (en mg par litre)				
r	Fe^{+++}			
icium	Ca^{++}	3,80	8,85	5,50
gnésium	Mg^{++}	0,24	0	0,09
dium	Na^{+}	45,2	51,4	53,6
tassium	K^{+}	1,08		
thium	Li^{+}	0,15		
monium	NH_4	0		
ANIONS (en mg par litre)				
lfures	$S^{=}$	5,76	7,25	8,40
lysulfures	$Sx^{=}$			
osulfures	S_2O_3	4,48		6,37
lfites	SO_3			
lfates	SO_4	7,2	25	25,7
lorures	Cl	34,1	36,5	29
trites	NO_2			
trates	NO_3	3,5		
uor	F^{-}	1,55		
CIDES FAIBLEMENT DISSOCIES (en mg par litre)				
senic	As	0,025		22
rbonate	CO_3	16,2	21,7	
lice ionisée	SiO_2	14,7		

TABLEAU IX

LA RAILLIERE : GRIFFONS TEMPERES

RACTERES GENERAUX		1966 GRIFFON II	GRIFFON III	FIHOL
sidu sulfate (mg par litre)		241	232	
calinité à la phénol phta-ine (cm3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		5,2	5	
calinité hélianthine m3 SO_4H_2 N/10 par litre)		12,8	12	
gré sulpfhydrométrique		4,57	4,82	
lice totale (mg/l)		60	64	
CATIONS (en mg par litre)				
r	Fe^{+++}			
lcium	Ca^{+++}	4,1	4,2	8,06
gnésium	Mg^{+++}	0,10	0,24	
dium	Na^{+}	44,2	44	50,45
tassium	K^{+}	1,72	1,60	
thium	Li^{+}	0,17	0,17	
monium	NH_4			
ANIONS (en mg par litre)				
lfures	$S^{=}$	5,44	5,76	
lysulfures	$Sx^{=}$			
iosulfures	S_2O_3	2,24	2,24	
lfites	SO_3			
lfates	SO_4	17,8	22,8	27,8
lorures	Cl	29,8	28,8	33,4
trites	NO_2			
trates	NO_3	0,5	1,5	
uor	F	1,57	1,73	
CIDES FAIBLEMENT DISSOCIES				
senic	As			
rbonate	CO_3	15,6	13,0	
lice ionisée	SiO_2	15,4	15	

TABLEAU X — LA RAILLERE : Buvette

ACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS 1966	URBAIN
du sulfaté(mg par litre)		259,2	240
linité à la phénol phta- (cm3 $SO_4H_2N/10$ par litre)		5	
linité hélianthine SO_4H_2 N/10 par litre)		11,8	
é sulfhydrométrique		5	5
ce totale (mg/l)		70	67,6
CATIONS(en mg par litre)			
	Fe^{+++}		0,1
ium	Ca^{++}	2,70	4,3
ésium	Mg^{+++}	0,92	0,1
um	Na^{+}	44,7	51,4
assium	K^{+}	1,64	2,17
ium	Li^{+}	0,16	0,10
nium	NH_4	0	0,03
IONS(en mg par litre)			
ures	$S^{=}$	5,92	5,6
sulfures	$Sx^{=}$		
sulfures	S_2O_3	2,24	4,9
ites	SO_3		
ates	SO_4	9,6	21,7
rures	Cl^{-}	34,8	29,5
ites	NO_2		T
ates	NO_3	2,0	T
r	F^{-}	1,56	1,5
ES FAIBLEMENT DISSOCIES			
nic	As		
onate	CO_3	15	
ce ionisée	SiO_2	16,9	21

ABLEAU XI

MAHOURAT - BUVETTE

ACTERES GENERAUX		NOS résultats	URBAIN	FIHOL	BYASSON
du sulfaté(mg par litre)		2,48	2,49		
linité à la phéno phta- e(cm3 SO_4H_2 N/10 par litre		4,6			
linité hélianthine SO_4H_2 N/10 par litre)		10,6			
é sulfhydrométrique		3,56	4,92	4,5	4,9
ce totale (mg/l)		66,0	69,5	44	69,7
ONS(en mag par litre)					
	Fe^{+++}		0,17	0,015	T
ium	Ca^{+++}	4,32	4,5	11,35	T
ésium	Mg	0,29	0,07		T
um	Na^{+}	44,2	52		54,25
ssium	K^{+}	1,68	1,8	T	
ium	Li^{+}	0,16	0,08		
nium	NH_4	0	0,03		0,5
NS(mg par litre)					
ures	$S^{=}$	3,52	4,5	5,7	6,2
sulfures	$Sx^{=}$				
sulfures	S_2O_3	4,48	11,5		
ites	SO_3	0,80			
ates	SO_4	21	11,2	5,8	21,2
rures	Cl	28,8	32	48,4	12,2
ites	NO_2				
ates	NO_3	1,0			
r	F^{-}	1,40	1,5		
DES FAIBLEMENT DISSOCIES					
nic	As	0,030			
onate	CO_3	13,8	36	14,9	
ce ionisée	Sio_2	14,9	24,5	1	

TABLEAU XII — LES SOURCES - C R I F F O N

RACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS	FIHOL
idu sulfate (mg par litre)		232	
alinité à la phénol phtaleïne			
3 SO_4H_2 N/10 par litre)		5,6	
alinité hélianthine			
3 SO_4H_2 N/10 par litre)		11,2	
ré sulfhydrométrique		4,30	3,51
ice totale (mg par litre)		65	40,9
CATIONS (en mg par litre)			
	Fe^{+++}		
cium	Ca^{+++}	4,20	7,90
nésium	Mg^{+}	T	T
ium	Na^{+}	55,0	52
assium	K^{+}	1,78	7,95
hium	Li^{+}	0,17	
onium	NH_4	0	0
ANIONS (en mg par litre)			
fures	$S^{=}$	4,3	4,55
ysulfures	$Sx^{=}$	0	0
osulfures	S_2O_3	4,48	
fites	SO_3	0	
fates	SO_4	24,0	7,5
orures	Cl^{-}	30,5	52,2
rites	NO_2	0	0
rates	NO_3	2,0	
or	F^{-}	1,57	
DES FAIBLEMENT DISSOCIES (en mg par litre)			
enic	As	0,040	
bonate	CO_3	16,8	21,7
ice isée	SiO_2	16,9	

ACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS	URBAIN	GARRIGOU
sulfate(mg par		214	226	
nité à la phénol éine(cm3 SO_4H_2 N/10 tre)		4,6		
nité hélianthine SO_4H_2 N/10 par litre)		11,6		
sulfhydrométrique		5,1	4,38	7,20
e totale (mg/l)		60,1	63	
IONS(en mg par litre)				
	Fe^{+++}	?	0,2	
um	Ca^{+++}	4,3	5,2	
sium	Mg^{+++}	0,19	0,03	
n	Na^{+}	44,1	46,5	
sium	K^{+}	1,7	1,7	
um	Li^{+}	0,17	0,09	
ium	NH_4			
NS(en mag par litre)				
ures	$S^{=}$	5,76	4,40	8,2
lfures	$Sx^{=}$	0,32		
lfures	S_2O_3	2,24	7,3	6,4
tes	SO_3			
tes	SO_4	9,8	16,3	
ures	Cl	29,8	27,0	
tes	NO_2	0	T	
tes	NO_3	3,7	T	
	F^{-}	1,65	1,5	
S FAIBLEMENT DISSOCIES mg par litre)				
ic	As	0,030		
nate	CO_3	13,8	36	23,2
e ionisée	SiO_2	15,4	16,9	

TABLEAU XIV

L E [illegible] I S

ARACTERES GENERAUX		NOS RESULTATS		FIHOL
sidu sulfate (mg par litre)		226,6	210,0	
salinité à la phénol phta-ine (cm3 SO_4H_2N/10 par litre		4,6	4	
calinité hélianthine (m3 SO_4H_2 N/10 par litre)		11,6	12,6	
gré sulfhydrométrique		4,57	3,80	3,85
lice totale (mg/l)		61	60	44
CATIONS (en mg par litre)				
r	Fe^{+++}			T
lcium	Ca^{+++}	5,80	4,10	9,63
gnésium	Mg^{+++}	T	0,20	T
dium	Na^{+}	44,1	41	439,7
tassium	K^{+}	1,68	1,54	T
chium	Li^{+}	0,17	0,16	
monium	NH_4			
ANIONS(en mg par litre)				
lfures	$S^{=}$	4,18	3,84	4,28
lysulfures	$Sx^{=}$			
iosulfures	S_2O_3	8,96	4,48	4,3
lfites	SO_3	1,60		
lfates	SO_4	17,9	10,7	21
lorures	Cl^{-}	30,5	27,7	46
trites	NO_2			
trates	NO_3	0,75	1,5	
uor	F^{-}	1,82	1,53	
CIDES FAIBLEMENT DISSOCIES (en mg par litre)				
senic	As	0,030		
rbonate	CO_3	13,6	12,0	22,7
lice ionisée	SiO_2	16,8	15,9	

ABLEAU XV

LE PETIT SAINT SAUVEUR : G R I F F O N

CTERES GENERAUX		NOS RESULTATS	GARRIGOU
idu sulfaté(en mg par litre)		226,8	
linité à la phéno phta-e(cm3 SO_4H_2 N/10 par litre)		4,1	
linité hélianthine SO_4H_2 N/10 par litre)		14,4	
é sulfhydrométrique		4,30	3,10
ce totale (mg/l)		55,2	
TIONS(en mg par litre)			
	Fe^{+++}		
ium	Ca^{+++}	5,10	4,5
nsium	Mg^{+++}	0,20	T
um	Na^{+}	48,4	37,7
ssium	K^{+}	1,6	4,5
ium	Li^{+}		
nium	NH_4		
IONS(en mg par litre)			
ures	$S^{=}$	4,48	3,8
sulfures	$Sx^{=}$		
sulfures	S_2O_3	6,72	0,50
ites	SO_3	1,6	
ates	SO_4		17,8
rures	Cl	31,95	28,6
ites	NO_2		
ates	NO_3		
r	F^{-}	1,08	
DES FAIBLEMENT DISSOCIES			
nic	As		
onate	CO_3	12,3	20,9
ce ionisée	SiO_2	16,9	

Le degré sulfhydrométrique permet de comparer la sulfuration des différentes sources thermales. Les eaux sulfureuses sont utilisées à des fins thérapeutiques parfois fort différentes. Ces différences dans les propriétés thérapeutiques que l'on revendique pour elles doivent provenir des combinaisons sous lesquelles le soufre se présente.

DIFFERENTES FORMES SOUS LESQUELLES SE TROUVE LE SOUFRE

Dès la fin du XVIII° siècle les premières analyses chimiques décelèrent de l'hydrogène sulfuré et du soufre dans les eaux de LA RAILLERE et des ESPAGNOLS (POUMIER.)

FILHOL attribue aux sulfures le soufre trouvé par sulfhydrométrie sauf AU BOIS où il impute aux thiosulfates la consommation d'iode des filtrats des eaux de cette source, désulfurées par l'acétate de zinc. C'est à ce GRIFFON que le thiosulfate fut décelé pour la première fois à CAUTERETS car c'est l'eau la plus riche en cet élément.

Par la suite, GARRIGOU, WILLM et plus près de nous URBAIN trouvèrent des hyposulfites dans les eaux des sources qu'ils analysèrent.

Les ulfures à des concentrations assez voisines se rencontrent dans toutes les eaux de CAUTERETS ainsi que les thiosulfates, exception faite du BOIS GRIFFON où nous n'avons pas trouvé ce dérivé du soufre. Par contre, il n'en est pas de même pour autre forme: l polysulfure qu'aux griffons de CESAR et les ESPAGNOLS "sous pression" de PAUZE, DU PRE et au GRIFFON C DU BOIS nous avons trouvé.

La présence du polysulfure dans les eaux thermales avait été écartée par FILHOLqui n'en avait pas trouvé dans les eaux sulfurées.

Les études postérieures sur les eaux de BARECES et SAINT SAUVEUR faites par CANNELLAS ont amené à revoir cette conception des faits.

RECHERCHE DES SULFITES DANS LES EAUX

- HISTORIQUE -

Il semblait donc établi que, en dehors du soufre sulfhydrique, on ne pouvait rencontrer dans les eaux sulfureuses sodiques naturelles que du soufre partiellement oxydé à l'état de thiosulfate et de sulfate.

FILHOL avait signalé la présence de sulfites dans certaines eaux sulfurées sodiques franches, où il l'avait isolé sous forme de sulfite de Baryum. Par la suite, l'existence de ce composé oxygène du soufre ne fut plus mentionné dans les analyses chimiques des eaux sulfurées sodiques : elle fut même réfutée par F. CAUJOLLE pour qui le sulfite isolé par FILHOL était un artéfact dû à l'action réductrice de la matière organique en milieu acide, sur le sulfate de Baryum.

F. CAUJOLLE excluait l'existence des sulfites dans les eaux sulfurées naturelles en se basant sur des considérations thermo-chimiques. Pour lui, quel que soit le pH, l'hydrogène sulfuré entre en réaction avec les sulfites pour donner du soufre suivant la réaction :

$$SH_2 + SO_3H_2 \longrightarrow S_2O_2H_2 + H_2O$$

$$S_2O_2H_2 + SH_2 \longrightarrow 3\,S + H_2O$$

En milieu non acide en présence d'un excès de sulfite une telle réaction donne naissance aux hyposulfites.

$$S + SO_3Na_2 \longrightarrow S_2O_3Na_2$$

Plus tard CANNELLAS excluait la possibilité d'existence du sulfite dans les eaux sulfurées en raison des conditions réalisées.

- FAITS EXPERIMENTAUX -

Nous avons effectué systématiquement la recherche du sulfite et le dosage quand ce composé était présent, en écartant toute exclusive basée sur des prévisions qui s'avèrent aléatoires quand elles portent sur des milieux aussi complexes qu sont les eaux sulfurées.

En effet, tous les corps de nombre d'oxydation intermédiaire entre celui des sulfures (-2) et celui des sulfates (+6) à l'exception du nombre d'oxydation 0 que présente le soufre solide sont thermodynamiquement instables et tendent à se dismuter (PORBAIX).

Les déterminations effectuées ont été réalisées à 2 époques distantes de cinq années et par deux techniques différentes.

a) Recherche et dosage des sulfites effectués en mai 1966 :

C'est en mai 1966, au cours de la détermination des différentes formes sous lesquelles le soufre se présentait que nous avons été amené à déceler des sulfites sur certaines eaux de CAUTERETS à des doses très faibles.

Nous avons opéré par dosage volumétrique basé sur l'iodométrie selon le protocole classique décrit dans le précis de CHARLOT.

TECHNIQUE ET PRECISION DE LA METHODE :

La détermination du sulfite a été effectuée sur

00 ml d'eau par iodométrie, en retour, en utilisant des
iqueurs titrées N/50. La quantité de sulfite décelable
ar cette technique est de 400 mg/l en $SO_3^=$ environ. En
ffet la détermination de la somme sulfite, thiosulfate ne
eut se faire au mieux qu'à 1 goutte de thiosulfate. N/50

La même imprécision se retrouve pour la détermina-
ion du thiosulfate après blocage du sulfite par le formol. Ceci
orrespond en gros à 0,10 ml de solution titrée N/50 soit
0 /ug Se $SO_3^=$ dans les 200 ml d'eau donc 400 mg/l.

D'autre part le dosage du sulfite ne peut qu'indi-
uer un résultat par défaut. En effet, il n'est pas possible
e doser directement sur l'eau le sulfite en y ayant ajouté une
uantité connue de formol après avoir dosé préalablement
ous les composés réducteurs, l'adjonction d'iode titrée
e peut se faire en présence de formol qu'en milieu acide
ar il réagirait en milieu alcalin sur le formol. Il est
onc nécessaire d'effectuer une désulfuration de l'eau.

Cette précipitation préalable des sulfures par le
O_3 Zn et la filtration de la solution entrainent des pertes
e sulfites D'une part, par l'oxydation lors de la filtration
algré l'adjonction à l'eau de glycérine à 1 % d'autre part
ar coprécipitation avec les sulfites lors de la précipitation
e ces derniers. Le précipité obtenu en milieu alcalin est
lloïdal et difficilement filtrable. Il serait préférable
e précipiter les sulfures à pH 3 en tampon formique comme
'indique le precis de CHARLOT mais ceci n'est pas possible
ans le cas où on veut éviter la production de sulfites
partir des thiosulfates.

Nous avons obtenus les résultats suivants :

ISAGES EFFECTUES EN 1966 :

AR GRIFFON I	0,8 mg/l	LES ESPAGNOLS arrivée THERMES CESAR	4,8mg/l
SAUVEUR GRIFFON	1,6 mg/l	CESAR BAC DESSABLAGE	0,4mg/l
BOIS GRIFFON B	1,6 mg/l	CESAR ARRIVEE THERMES CESAR	0,8mg/l
OURAT BUVETTE	0,8 mg/l	PAUZE GRIFFON	1,6mg/l

Recherches effectuées en 1971 :

Cinq ans plus tard, nous avons repris cette recherche utilisant une méthode différente. Ces déterminations été effectuées à plusieurs reprises, toujours en dehors la saison thermale pour éviter de perturber le réseau limentation en eau. D'une part au cours du mois de février nous étions dans les mêmes conditions qu'en mai 1966 st-à-dire après une abondante chute de neige sur la station fut à l'origine d'infiltration d'eau extérieure . Cette cherche a été localisée sur l'eau des GRIFFONS de la source AR.

D'autre part, nous avons toujours en dehors de la saison rmale recherché la période séche pour rechercher la présence sulfite dans les eaux thermales. Le mois d'octobre a été choisi succédant à une période de beau temps et présentant, comme la est souvent le cas dans ces régions à la période de pluviosité nimum.

TECHNIQUE UTILISEE :

Nous avons eu recours à la réaction colorée que donne sulfite en milieu acétate de zinc avec la pyridine et nitro - ssiate de sodium (R. MALBOSC). Cette recherche qualitative et qui ut-être aussi quantative a été directement effectuée sur l'eau lon le protocole suivant :

2,2 g. d'acétate de zinc sont ajoutés à 9 ml d'eau addition- e d'une goutte de glycérine puis on ajoute 4,5 ml de réactif pyri- ne nitroprussiate de sodium. En présence de sulfite une coloration se se développe en 30' à l'abri de l'air.

Nous nous sommes tout d'abord heurté à l'interférence due aux sulfures. La coloration obtenue, rose franc au début vire à l'orange. Une coloration parasite se développe avec un leger retard sur celle due au sulfite. La coloration ne doit pas se développer après l'addition de formol. Or, dans ce cas, une coloration jaune apparaissait et évoluait vers l'orangé pour revenir, par la suite, au jaune. Nous avons donc été amené à rechercher l'interférence du sulfure et du polysulfure sur les dosages des sulfites par colorimétrie.

Dans ce but, nous avons préparé une solution d'hydrogène sulfurée en faisant barbot er le gaz dans l'eau distillée bouillie. Le sulfure de sodium n'a pas été utilisé car ce corps renferme toujours quelques traces de sulfite (R. MALBOSC) . Le sulfure donne dans ces conditions, une coloration rose rappelant celle donnée par le sulfite. Cette coloration qui n'est pas stable en effet vire par la suite à l'orange D'autre part, cette réaction colorée, n'est pas : inhibée par le formol. On obtient alors une coloration orangée qui vire par la suite au jaune. Lorsque la teneur en sulfure est faible, la coloration qui se développe en présence du formol est de suite jaune.

Ce même phénomène se produit avec le polysulfure. Nous avons fait d'abord l'essai avec un polysulfure préparé selon la technique décrite dans LEBEAU ET JANOT.

La coloration parasite due au sulfure avec la pyridine nitroprussiate fait l'objet d'une étude qui donnera lieu à une publication ultérieure.

Il est cependant intéressant de noter d'ores et déjà que cette interférence a lieu pour des teneurs 5 fois plus faibles dans les eaux de CAUTERETS que dans les solutions de sulfure de sodium pur.

Nous avons, également, recherché l'interférence possible du dithionate sur la réaction sulfite pyridine nitroprussiate. Pour cela, nous avons pris une solution de thiosulfate de sodium à 11 mg/l en thiosulfate dans l'acétate de zinc molaire. Nous avons ajouté de l'iode N/10 jusqu'au point d'équivalence déterminée par le potentiomètre.

Nous avons effectué la réaction colorée avec le réactif pyridine nitroprussiate. Une coloration rose se développe qui vire à l'orange. Dans le cas où du formol a été rajouté aucune coloration n'apparaît sur le moment, puis par la suite se développe une coloration jaune assez soutenue.

Ainsi le dithionate donne une coloration rose instable dans le temps et qui vire vers l'orangé, en présence du formol on obtient une coloration jaune.

La présence de dithionate dans les eaux semble cependant à exclure.

Dans les eaux que nous avons analysées, les colorations parasites qui se développaient lors de la recherche colorimétrique des sulfites ont totalement disparu lors des recherches effectuées sur les eaux préalablement débarassées de sulfures et de polysulfures par précipitation par le carbonate de zinc. Il ne s'agirait donc pas ici de dithionate.

Les recherches effectuées nous ont permis de mettre en évidence la présence de sulfites dans certaines eaux.

Cette méthode permet de déceler de faibles quantités de sulfites. Elle est donc plus sensible que la méthode à l'iode.

- RESULTATS OBTENUS -

La recherche du sulfite sur les eaux des GRIFFONS de CESAR

effectuée au mois de février nous a permis d'en déceler des quantités très faibles de l'ordre :

CESAR 44°	Do : 1	soit 0,180 mg/l
46°	Do : 2	" 0,360 "
48°	Do : 2	" 0,360 "

BAC DE DESSABLAGE

Do : 2 soit 0,360 mg/l

D'autre part, sur des prélèvements effectués le 1er juillet au GRIFFON DE CESAR 48° et GRIFFON 44°, nous n'avons pas trouvé de sulfite sur le moment. L'eau conservée à l'abri de l'air dans un flacon plein à ras bord et hermétiquement bouché contenait le lendemain 0,900 mg/l de $SO_3^=$ pour les deux échantillons.

Au cours du mois d'octobre, il a été possible de mettre en évidence la présence de sulfite sur les eaux prélevées

- aux Griffons DU BOIS
- à la buvette de PAUZE
- au griffon DES ESPAGNOLS par PAUZE
- au griffon CESAR 34° situé au fond de la Galerie.

Il n'a pas été retrouvé de sulfite sur les autres griffons des sources de la station. Cependant une eau issue du Bac de Dessablage de CESAR gardée dans un flacon bouché émeri présentait le lendemain des traces de sulfite

Par contre les eaux des Griffons CESAR 44° - 46° - 48° laissées toute une nuit à l'air avec du CO_3Zn ne présentaient pas de traces de sulfite le lendemain,

de même que les mêmes eaux conservées pendant 48 heures à la température de la galerie avec des gleïnes dans des flacons bouchés hermétiquement.

Les teneurs en sulfites rencontrés sur les eaux de CAUTERETS sont très faibles et souvent à la limite de la sensibilité des méthodes utilisées.

Quoi-qu'il en soit la présence du composé soufré a été constaté par deux méthodes différentes ce qui apporte une garantie supplémentaire de la validité des résultats obtenus. Il est de plus à noter que la présence de sulfite n'est pas constante dans les eaux. En effet, nous n'avons pas retrouvé de sulfite sur les mêmes eaux à cinq ans d'intervalle. D'autre part certaines sources qui en présentaient en saison humide en étaient dépourvues en saison sèche.

Nous avons eu l'occasion de rechercher et doser les sulfites sur les eaux de BAREGES sources PARKING-POLAR et TAMBOUR prélevées 72 heures auparavant.

Les résultats obtenus par colorimétrie sont les suivants :

PARKING : 0,55 mg/l
POLAR : 0,90 mg/l
TAMBOUR : 1,20 mg/l

Nous avons cherché à voir l'évolution des teneurs en sulfites de l'eau la plus chargée en ce dérivé : TAMBOUR

TAMBOUR prélevée le 6 décembre 1971

le 13 décembre : 1,26 mg/l par iodométrie : 1,40
le 15 : 0,90 mg/l
le 20 : traces

TAMBOUR prélevée le samedi 18 décembre 1971
dans une bouteille plastique et conservée à l'abri de l'air

lundi 20 décembre	: $SO_3^=$	: 1,6 mg/l	1,5 par iodométrie
21 "		: 1,7 mg/l	
24 "	: $SO_3^=$	: 1,8 mg/l	
26 "	: "	: 2 mg/L	

Nous avons "légèrement" recherché les sulfites sur l'eau de la source CANON d'AX-les-THERMES prélevée le 21 décembre 1971 dans des récipients en plastique hermétiquement bouchés.

Cinq heures après le prélèvement nous avons trouvé par colorimétrie une teneur de :

0,360 mg/l en $SO_3^=$

sur cette même eau le lendemain nous avons pu doser 0,90 mg/l en $SO_3^=$ par colorimétrie et

1,2 mg/l par iodométrie

sur un autre échantillon d'eau conservée à l'abri de l'air nous avons trouvé le

1,20 mg/l en $SO_3^=$

ainsi peut-on constater que le sulfite se retrouve dans les eaux sulfurées sodiques.

Ces résultats sont en accord avec les prédictions thermodynamiques synthétisées par les diagrammes d'équilibre électrochimique qu'il faut selon le conseil de PORBAIX "considérer comme moyen d'interprétation de faits expérimentaux et non comme moyens de découvertes de faits nouveaux".

- HYPOTHESES SUR LA PRESENCE DES SULFITES ET RECHERCHE EXPERIMENTALE DE LEUR FORMATION -

Nous avons recherché à déterminer l'origine de ce sulfite Il ne faut pas semble-t-il exclure, pour expliquer la présence de sulfites dans certaines eaux, les apports extérieurs et momentanés invoqués par F. CAUJOLLE pour expliquer l'existence du soufre dans l'eau de la source VIGUERIE à AX-les-THERMES, présence avancée par V. BRUSTIER, P. VALDIGUIE et F. FERNANDEZ, qu'il n'avait pas pu constater par la suite , pas plus qu'à La RAILLERE à CAUTERETS où plus tard, G. BROUSSY et Ph.PUIG devaient en doser 10 µg/l avec la même technique.

Pour vérifier si les apports extérieurs pouvaient être à l'origine du sulfite, nous avons effectué des essais en mélangeant de l'eau thermale, sur laquelle la recherche des sulfites s'était avérée négative, avec les eaux sauvages riches en O_2 dissous et qui étaient dépourvues elles aussi de sulfites. La recherche de ce composé s'est avéré dans ce cas positive (voir tableau).

Nous avons constaté que certaines conditions devaient être réalisées pour que l'on retrouve ce dérivé du soufre.

1°/ Cette production n'est pas immédiate :

En effet, la recherche du sulfite s'est avérée négative dans les instants qui suivent l'adjonction d'eau sauvage à l'eau sulfurée, mais plusieurs heures après, nous avons retrouvé des teneurs en sulfite notables et correspondant à celles que nous avons pu déceler dans les eaux à certaines périodes.

Ce phénomène est à rapprocher d'un autre que nous avons constaté. En effet la recherche de sulfite effectuée sur une eau qui venait d'être prélevée s'avérait négative alors qu'elle était positive deux heures après sur la même eau conservée comme cela

ıt le cas sur l'eau de CESAR GRIFFON 48° et 44° prélevée le
er Juillet que lors du prélévement était dépourvue de
ılfites. Le lendemain ces mêmes eaux avaient 0,90 mg/l en SO_3
insi que sur l'eau prélevée au Bac de DESSABLAGE de CESAR le
er septembre.

°/ La présence de sulfite n'est pas dûe aux gleïnes :
ous avons été amenés à penser que, la présence des sulfites,
ouvait être dûe à l'action sulfato-réductrice des gleïnes. Cepen-
ant si cette hypothèse avait été exacte nous aurions retrouvé
es sulfites sur les eaux de tous les griffons où les gleïnes se
éveloppaient ce qui ne fut pas le cas. Pensant que la vitesse
'écoulement de l'eau au griffon et son volume étaient
el que les gleïnes ne pouvaient pas produire une quantité suffi-
ante de sulfite pour être décelable, nous avons fait un essai
ans des conditions bien précises.

Ainsi, nous avons prélevé de l'eau aux différents
RIFFONSDE CESAR ainsi que des gleïnes dans des flacons plastique
ue nous avons bien bouchés et abandonnés dans la galerie pendant
lusieurs jours. Nous avons effectué aussi une recherche des
ulfites lors du prélévement elle s'est avérée négative.

Des recherches ont été effectuées le lendemain 2 - 3 - 4
ours plus tard elles se sont avérées négatives.

Ainsi il apparait que le sulfite n'est pas un constituant
abituel de l'eau sulfureuse, et n'est pas produit par les gleïnes.

°/ Le sulfite produit est instable. En effet, il disparait
t se recherche devient alors négative après un certain temps
ur un mélange d'eau de CESAR GRIFFON 48° et l'eau sauvage à
aison de 2/3 - 1/3 réalisé le 5 octobre, 24 et 48 heures après
n retrouve du sulfite 3 jours après on ne retrouve que des tra-
es indosables et le 4ème jours toute trace a disparue.

Le sulfite est un composé thermodynamiquement instable dont la présence n'est que temporaire.

4°/ Rôle de la proportion de l'eau sauvage par rapport à celle de l'eau sulfurée sur la quantité de sulfite produit.

Après avoir mis en évidence le rôle joué par l'eau sauvage sur la production de sulfite dans les eaux sulfureuses nous avons essayé de voir si les proportions de sulfite variaient avec l'apport d'eau sauvage et dans quel sens. Pour cela, nous avons préparé des mélanges d'eau thermale dépourvue de sulfite lors du prélèvement et d'eau sauvage en quantité croissante.

	après 18h.contact SO_3 mg/l	24h. SO_3mg/l	72h. SO_3mg/l	96h. SO_3mg/l
95ml eau César 48° +eau sauvage 5%= 5ml	1,20	1,10	0,90	0
90ml eau César 48° +eau sauvage 10%=10ml	0,90	0,70	0,10	0
80ml eau César 48° +eau sauvage 20%=20ml	0,70	0,55	0	0
50ml eau César 48° +eau sauvage 50%=50ml	0,80	0,27	0	0

eau de PAUZE 90 ml + Eau sauvage 10 ml préparée le 9 octobre

echerche du sulfite effectuée :

e 10 octobre présence nette
e 11 octobre présence nette
e 14 octobre néant

L'apport d'eau sauvage porteuse d'oxygène dissous st donc nécessaire mais il ne semble pas que le sulfite roduit soit fonction de la teneur en oxygène dissous, mais lutôt de la teneur en sulfhydrate de l'eau.

Ainsi la quantité de sulfite trouvée est plus impor- ante dans le cas où la proportion d'eau sauvage est la plus faible

Le sulfite peut avoir pour origine l'oxydation du ulfure en présence de l'air atmosphérique. Nous avons pour vérifier ette hypothèse exposé à l'air pendant 24 heures de l'eau de ESAR 48° conservée en ampoules scellées depuis 5 ans et qui étaient épourvues de sulfite, lors de l'ouverture des ampoules. Après disul uration par le carbonate de zinc, nous avons pu doser sur cette eau par olorimétrie le sulfite. Nous y avons trouvé 0,70 mg/l.

La présence de sulfite est dans ce cas dûe à l'action e l'oxygène de lair sur le sulfhydrate.

On peut donc conclure que la présence de sulfite dans l'eau est dûe à l'oxygène dissous dont l'origine peut être oit la dissolution de l'oxygène de l'air dans l'eau lorsque ette dernière est laissée en contact avec l'air, soit un mélange vecdes eaux porteuses d'oxygène dissous. L'origine de ces eaux eut-être accidentelle c'est le cas lors de la saison humide, près d'abondante précipitation.

De toute façon, comme l'expose J. CANNELLAS (1) il st admis que les eaux pyrénéennes proviennent d'un mélange d'une eine hyperthermale sulfurée d'origine profonde avec une veine 'origine superficielle, froide radio-active et contenant de l'oxy -

gène dissous. Selon les proportions entre ces deux veines, nous rons des différences plus ou moins importantes dans la composition es eaux d'une même station. Cela explique d'autre part les fférences entre les eaux des divers griffons d'une même station. nsi que les variations des compositions des eaux d'un même riffon dans le temps selon la période de l'année.

Aussi voit-on l'utilité quant il n'est pas possible 'utiliser les eaux thermominérales sur place étant donnée la configuration des lieux de transporter ces eaux à l'abri de tout contact vec l'air comme cela est réalisé avec la veine "noble" à CAUTERETS our les eaux de CESAR. Cela évite ou tout au moins réduit dans de randes proportions la transformation des sulfhydrates en composés xygénés de soufre, et permet dans ces cas de conserver un pH t un potentiel d'oxydo réduction proches de ceux qu'elles présentent à l'émergence

OXYGENE DISSOUS -

La présence de l'oxygène dissous dans les eaux sulfureuses n'est pas concevable lorsque les eaux thermales sont totalement issues d'une veine hyperthermale profonde. Par contre si on admet avec CANNELLAS que les eaux thermales sont dues au mélange de la veine hyperthermale et d'eau superficielle on peut concevoir la recherche de l'oxygène dissous.

Nous avons mesuré l'oxygène dissous avec un analyseur d'oxygène dissous Y S I modèle 52 basé sur la polarographie réalisée avec une cathode d'or et une anode d'argent pour un voltage de 0,8 volts. L'ensemble étant isolé du milieu par une membrane perméable au gaz.

Le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau des griffons de CESAR nous a donné les résultats consignés dans le tableau suivant :

CHIFFRES RELEVES EN AVRIL 1971

Lieu de prélévements	en surface	en profondeur
César Griffon 47°	0,4 mg/l O_2	0,2 - 0,4 mg/l
" " 46°	1,2 mg/l	0,4 - 0,5 mg/l
" " 44°	2,0-2,1 mg/l	1,2 - 1,4 mg/l
" " 34°	4,1 mg/l	

Nous avons effectué la même détermination en octobre 1971 en période de sécheresse, les résultats obtenus sont les suivants :

Lieu de prélévement	en surface
César Bac de Dessablage	0,4 - 0,5 mg/l
Griffon 44°	0,4 mg/l
" 46°	0,2 - 0,4 mg/l
" 48°	0,2 - 0,3 mg/l

Les chiffres rencontrés en octobre sont inférieurs à ceux trouvés au mois d'avril en raison de la saison sèche et de la non pollution par les eaux sauvages. Cependant les griffons 48° et 46° ont donnés des résultats fort comprables en Avril et en Octobre.

La présence d'oxygène dissous dans les eaux de CAUTERETS a été signalée par G. URBAIN et Coll.( ) qui donnent les résultats suivants :

CESAR Griffon II 0,054 ml d'oxygène par litre d'eau

SOURCES LA RAILLERE
Griffon Principal 0,11 ml/l

MAHOURAT Griffon 0,04 ml/l

LE PRE Griffon 0,27 ml/ par litre d'eau

PAUZE VIEUX GRiffon 0,12 ml/ litre d'eau

INFLUENCE DU TRANSPORT SUR LA CONSERVATION DES QUALITES DES EAUX

Les eaux sulfurées sont connues pour leur sensibilité à l'oxygène de l'air dont on peut suivre les effets sur le rH_2 et la teneur en composés sulfurés. Leur utilisation très près du point d'émergence permet de leur conserver toutes leurs qualités. C'est le cas de la La Raillère où l'établissement thermal est placé contre le Griffon. La composition de l'eau de la RAillère prélevée à la Buvette est identique à celle du Griffon qui l'alimente :

	La RAILLERE Buvette	LA RAILLERE Griffon principal
pH	9,7	9,65
degré sulfhydrométrique	5	5,10
Sulfure mg/l	5,92	5,76
Polysulfure mg/l	0	0
Thiosulfate mg/l	2,24	4,48
Sulfite mg/l	0	0

Il en est de même pour certaines sources pour qui le transport sur un parcours assez long amène une chute importante du degré sulfhydrométrique.

Lieu de prélèvement		Degré sulfhydrométrique
LE PRE	Vannes	5,10
LE PRE	Baignoire - La Raillère	3,80
LES OEUFS	Griffon	4,30
LES OEUFS	Bassin La Raillère	1

Le procédé utilisé pour l'acheminement des eaux de César a pour but de préserver les eaux utilisées pour les usages "nobles" en leur évitant tout contact avec l'air. Nous avons pu mettre en évidence la très bonne conservation du rH_2 de ces eaux et de leur sulfuration à la suite d'analyse d'échantillons d'eau prélevés à l'arrivée de l'établissement thermal, concomittants à la veine noble et à la veine libre.

	Veine libre	Veine noble
pH	9,65	9,65
pH_2	17,7	15
degré sulfhydrométrique	6,60	7,32
$S^=$ en mg/l	6,72	7,34
$S_x^=$ mg/l	0,32	0,32
$S_2O_3^=$ mg/l	8,96	11,2
$SO_3^=$ mg/l	0	0

On peut se rendre compte de l'efficacité pour la conservation des propriétés des eaux sulfurées du procédé de transport utilisé sur la source CESAR à CAUTERETS.

EXAMEN ET DETERMINATION QUANTITATIVE PAR SPECTROGRAPHIE D'EMISSION DES ELEMENTS CONTENUS LES EAUX ET GLEINES DE CAUTERETS.

Le premier, en 1924 BARDET effectua la détermination spectrographique des éléments contenus dans les eaux de CESAR, MAHOURAT, LA RAILLERE et LE PRE. Cette détermination fut faite sur la totalité des eaux de la station ainsi que sur les gleïnes par G. BROUSSY et G. PITET. Nous avons essayé de déterminer quantitativement, par spectrographie d'émission, les éléments contenus d'une part dans les eaux prélevées aux griffons à l'exception de MAHOURAT prélevées à la BUVETTE et d'autre part dans les gleïnes de CESAR et du ROCHER.

1°/ Evaporation des eaux -

Les résidus secs ont été obtenus par évaporation de 1 litre d'eau, non filtrée, au bain-marie à 100° et dans des capsules de quartz.

Les poids des résidus secs sont donnés sur le tableau

2°/ Examen spectrographique qualitatif :

Spectrographe utilisé HUET U.V. 120 multisource SOFICA 6900

Domaine spectral 2100 : 6000 Å en une seule exposition dispersion

50 cmentre 2100 et 8000 Å

40 cm entre 2100 et 4000 Å

elle varie de 2,2 Å/mn vers 2300 à 6,2 Å/mn vers 3000 Å

Les échantillons mélangés à un poids égal de poudre
e carbone pour spectrographie, sont soumis à la décharge
lusieurs sources sont utilisées pour la recherche des éléments
rc en courant continu de forte intensité (20 A), afin d'obtenir
se sensibilité maximum des éléments réfractaires.
rc intermittent pour la recherche éventuelle d'éléments
rès volatils, tels que le mercure.

QUELQUES REMARQUES :

Deux raies sur 3 du titane sont en coïncidence avec
es raies diffuses du calcium. Nous l'avons déterminé par la
aie 3 moins sensible mais sans possible interférence du Calcium.
349,0 et 3349,4 du titane génées par la 3361,9 du
alcium. Reste la 3372,8 du titane sans interférence.

La mise en évidence du germanium était délicate, ne
eposant sur la présence que de la raie ultime (faible d'ailleurs)
03,90 mn. Cependant, l'existence de cet élément dans les résidus
este très probable, car, à cette longueur d'onde, seule l'interfé-
ence de l'indium serait à craindre, et n'y en a pas dans les eaux
l'indium n'apparaissant pas à 325,6 nm).

- la présence de Ag dans les eaux est également établie
ais à la limite de sensibilité puisque l'on constate la présen-
e de la raie 3280,7 et 3382,9

- Li, Mo, Ag, Ge et Ni n'apparaissent pas dans les deux
arégines examinées.

Par contre Mn, Ti et Pb n'apparaissent pas dans les barègines

3°/ - Déterminations quantitatives :

L'examen qualitatif ayant montré que Ni n'apparait que dans un seul échantillon (MAHOURAT), nous avons adopté cet élément comme étalon interne: il est introduit sous forme de NiO très pur pour spectrographie. Dans le cas de l'échantillon MAHOURAT, nous avons procédé, d'une part au dosage de Ni avec Mg comme étalon interne, d'autre part au dosage des autres éléments avec Ni comme étalon interne. En effet, ces deux éléments restent dans un domaine de concentration suffisamment bas pour que les proportions soient négligeables par rapport aux quantités introduites d'étalon interne).

L'étalonnage a été réalisé à partir des mélanges commerciaux Spex, pour spectrographie, contenant 1,28% de 49 éléments.

Deux séries d'étalonnages ont donc été effectuées l'une par dilution dans NiO, l'autre par dilution dansMgO.

Les échantillons sont également mélangés à NiO, ou MgO en quantités convenables. La plupart des déterminations ont été réalisées à partir des mélanges.

1 p. (en poids) d'échantillon
1 p. de NiO
2 p. de poudre de carbone

Les conditions de décharge retenues sont les suivantes :
arc en courant continu
forte intensité 20 A
TEMPS DE DECHARGE 8 secondes

raies utilisées :

B 249,7 - Ni 248,95

Mn 257,6
Si 263,0 - Ni 254,0
251,9 (en présence de fer)

Mg 279,5 - Ni 280,5
Pb 283,3

Al 308,2
Fe 296,69 - Ni 299,1
Ge 303,90

Mo 313,2
Cu 327,4 - Ni 329,3
Ti 334,8
Ag 328,0

Ni 305,0 - Mg 292,8

La plupart de ces déterminations ont une précision elative de $\pm$ 7 %.

Dans certains cas, cependant la précision est inférieure our le titane en particulier en raison de la proximité des aies diffuses de calcium.

L'étude spectrographique des résidus secs des eaux montre similitude de composition des différentes sources de la ation puisque, comme BARDET en 1924, nous retrouvons dans utes les eaux les mêmes éléments, exception faite pour le ckel mis en évidence uniquement dans le résidu sec de eau de MAHOURAT. La présence de cet élément peut-être impu ble au fait que cette recherche a été réalisée sur une eau élevée à la BUVETTE et non au GRIFFON, comme cela a été cas pour les autres sources, et qui avait traversé des canalisa- ons et un robinet où elle aurait pu se charger de cet élément. effet, R. VIGNES signale qu'il avait rencontré dans le spec rogramme du résidu obtenu à partir de LABASSERRE (Hautes Pyrénées) nservées en bouteilles bouchées par des capsules d'étain pur, s raies de ce métal en plus de celles qu'il avait mises en idence sur cette même eau prélevée au GRIFFON.

Cette similitude dans les oligo-éléments décelés dans les ux est une preuve d'origine commune que corrobore bien l'analyse ysico-chimique.

Certains éléments trouvés dans les extraits secs des eaux ont pas été décelés dans les gleïnes de CESAR et du ROCHER. tte particularité avait été déjà mise en évidence par G. BROUSSY ur le molybdène et le germanium nous l'avons rencontré en plus ur l'argent. Inversement, comme cet auteur, nous avons retrouvé plomb, du titane et du manganèse uniquement dans les gleïnes. fin ces dernières sont beaucoup moins chargées en sodium thium et calcium que les eaux des sources correspondantes, par ntre les teneurs en magnésium aluminium fer et cuivre y sont périeures. Seuls le silicium et le bore sont, à des concentrations, ès proches dans les eaux et les gleïnes.

Si les mêmes éléments se retrouvent dans les gleïnes de SAR et DU ROCHER, il est à noter que les concentrations de s différents corps sont variables. Les gleïnes de CESAR sont us chargées en élément minéraux que celles recueillies ROCHER excepté pour le bore et le plomb qui se trouvent x mêmes concentrations dans les deux bioglées.

Cette différence dans la minéralisation peut-être partiellement imputable du fait que les gleïnes recueillies aux Griffons de CESAR étaient beaucoup moins abondantes que celles qui ont été recueillies au ROCHER. Ce dernier GRIFFON débordait abondamment et les gleïnes se développaient dans les eaux de ruissellement.

EAUX	extrait sec mg/l	Na, Li, Ca non dosés	Si	B	Mg	Al	Fe	Cu	Mo	Ag	Ge	Ni	Mn	Ti	Pb
			mg/l					mg/l							
LE ROCHER	260	quantité importante	24	364	26	247	~10	9	1	15					
CESAR 44	244		22,0	425	9,5	68		8,5							
CESAR 48	251		22,0	225	20	56		6							
LE BOIS HAUT	210	quantité importante	18,5	207	84	295		8,5							
LE BOIS BAS	212		17,0	230	52	336		7							
LES GOUFS	208		17,0	157	21	178	≤15	7,5							
PAUZE	258		20,0	215	112	800	~10	4	~50	~1	~15				
ESPAGNOLS	218		22,0	162	32	300		6							
LA RAILLERE	211		18,5	134	6,5	42		2,5							
le pré	213		18,5	262	10,5	357		5							
MAHOURAT	213	quantité moyenne	49,5	250	380	73	210	4,5				60			
BUVETTE															

BAREGINES — en % ou ppm par rapport au produit lyophilisé

BAREGINE CESAR	faible qté	faible qté	16,3%	180 ppm	0,85%	0,67%	0,78%	80 ppm					300 ppm	500 ppm	100 ppm
BAREGINE ROCHER			0,56%	500 ppm	0,15%	0,36%	0,15%	15 ppm					120 ppm	120 ppm	130 ppm

ETUDE DES GAZ

L'étude détaillée des gaz spontanés des sources de CAUTERETS a été faite tout d'abord par MOUREAU et BIQUARD en 1905 et en 1906 par MOUREAU et LEPAPE.

En 1924, URBAIN, LEPAPE, GESLIN reprirent cette étude des gaz spontanés et dosèrent l'anhydride carbonique, l'oxygène, les gaz combustibles et les gaz rares. Cette étude porte sur CESAR, LA RAILLERE, BOIS VIEUX (Griffon A) PRE, PAUZE VIEUX, les ESPAGNOLS (Griffon A dit sous pression).

D'autre part, ils effectuèrent les mêmes déterminations sur les gaz extraits des eaux.

Nous avons recherché sur les gaz spontanés des griffons de CESAR la présence d'hydrogène sulfuré . Pour cela les gaz spontanés ont été captés à l'aide d'un entonnoir de grand diamètre, renversé, placé au fond du griffon qui aboutissait à un réservoir de 5 litres rempli d'eau qui est relié par un tuyau de polyéthylène à un barbotteur en verre fritté contenant 50 ml d'acétate de zinc M. Nous avons mesuré la vitesse de dégagement de ces gaz qui s'établissait aux alentours de 3 litres heure pour le griffon III ou 47° à l'aide d'un rotamètre Cette recherche a été effectuée sur les 3 points de prélévements

habituels de CESAR. Le dégagement gazeux est le plus important au griffon III ou 47°.

Après avoir laissé barboter les gaz pendant 24 heures nous avons effectué la recherche et le dosage de H_2S sur l'acétate de zinc par la méthode décrite par R. MALBOSC .

Pour un volume de gaz de 3 x 24 = 72 litres,

nous avons une quantité de SH_2 par litre de gaz spontané.

Dégagement du	vendredi 15h.	au samedi 10 h.	8 /ug/l
	samedi 10h.	au dimanche 10h.	6,7 /ug/l
	dimanche 11h.	au lundi 11 h.	6,3 /ug/l

La teneur en H_2S des gaz spontanés est donc faible. Mais ce résultat ne présente pas une grande rigueur, en effet comme l'ont noté A. LEPAPE et G. GESLIN sur le griffon I ou 44°, la vitesse de dégagement n'est pas constante. D'autre part vu la faible teneur en hydrogène sulfuré des gaz spontanés il est nécessaire d'avoir un important dégagement de gaz; pour cela nous avons laissé ce dégagement se faire pendant 24 heures consécutives. Pour pallier à l'irrégularité du dégagement nous avons interposé un réservoir contenant 5 litres de gaz, dans lequel ce dernier était en pression car il devait passer à travers un verre fritté fin pour se dégager dans l'acétate de zincCeci nous permettait d'avoir un débit à peu près constant de 3 litres/heure environ. Le système utilisé évitait tout entrainement mécanique de gouttelettes d'eau.

Pour les griffons I et II le dégagement était trop faible et trop irrégulier. Nos essais n'ont donc porté que sur le griffon III.

Griffon 46° Do = 4,5 au 1/10 pour volume beaucoup plus faible

LES GLEINES

HISTORIQUE :

En parlant des propriétés physiques des eaux de CAUTERETS CAMUS mentionnait qu'elles étaient grasses au toucher et chargées de flocons blancs, flocons glaireux ou de limon blanc et glaireux.

En effet, les eaux de CAUTERETS contiennent des substances organiques appelées entre autre : Gleïnes et dont POUMIER avait essayé de donner la composition. Il en concluait que cette matière ne contenait "qu'une substance végéto animale tenue en dissolution dans les eaux minérales".

En 1861 FILHOL constatait que les eaux de CAUTERETS étaient parmi celles des Pyrénées Centrales, remarquables par l'abondance des dépôts de gleïnes dont il donnait la compositi après séchage à 120°.

- matière organique	73,14 contenant 7,37% d'azote
- silice	15,38
- chaux	4,86
- soufre	5,34
- Fer	1,28
- phosphate fluor	trace
	100,00

DESCRIPTION :

L'aspect macroscopique des gleïnes diffère selon les sources où elles se développent. Nous en trouvons 2 groupes à CAUTERETS. Le premier que l'on rencontre dans les griffons I, II et III de CESAR se présente sous l'aspect de plaques muqueuses, très onctueuses au toucher, de couleur marron. Au contraire, les gleïnes qui tapissent les griffons du ROCHER , de la RAILLERE, DU PRE, DES ESPAGNOLS ont un aspect filamenteux, grisâtre, accroché aux parois, elles aussi sont onctueuses au toucher.

CARACTERES MICROBIOLOGIQUES :

La flore des gleïnes peut être divisée en 2 parties comme l'indique CANNELLAS selon qu'elle a une action sur l'eau minérale ou qu'elle en est dépourvue.

a) producteurs de phytoglée : on rencontre parmi les anaérobies clostridium bifermentans puissant producteur de phytoglée et plectridium hémolysans qui sont dépourvus de toute action sur les sulfates.

b) minéralisateurs réducteurs :

Nous avons isolé une souche, correspondante à celle découverte en 1949 par PREVOT, dans les gleïnes de CAUTERETS à la RAILLERE et au PRE, clostridium, sulfato réducteur auquel il donna le nom de l'endroit où il le trouva en premier.

C'est une espèce très voisine de clostridium bifermentans clostridium Cauterensis. Il se distingue par la triple propriété de réduire les sulfates, de produire des gleïnes et d'être lipolytique.

ORPHOLOGIE :

Comparable à clostridium bifermentans, long de 3 à 4 /u ur 0,8 /u de large, GRAM positif il présente des spores bterminales déformantes abondantes

HYSIOLOGIE :

Anaérobie stricte : dépourvu de pouvoir pathogène il ousse bien à 37°C son optimum de température étant de 26 à 8°C, température inférieure à celle des griffons de la région.

ULTURE :

Nous n'avons pu isoler qu'un seul clostridium Cauterensis. ous avons utilisé pour cela la méthode WILSON, BLAIR et AUD . permettant la recherche rapide des anaérobies réducteurs e sulfates. Nous avons eu recours à la gélose profonde U.F. lucosée à 2 pour 1000 additionnée de 2 ml de solution de ulfate de sodium à 20 pour 100 et d'une goutte d'alun de fer 5%. Par ébullition, la gélose est privée d'air. L'ensemencement lieu à chaud, vers 50° degrés avec quelques unités icrobiennes. Après refroidissement à l'eau froide le tout st placé à 37°.

Nous avons observé le développement d'une colonie noire ûe à la faculté du clostridium Cauterensis de réduire les ulfates en sulfures. Cette propriété n'a pas subsisté après e premier repiquage. Il doit s'agir d'un enzyme adaptatif ui disparait lorsque la bactérie trouve un milieu nutritionnel ui offrant une plus grande facilité de survie.

Gélose profonde V.F. Nous avons obtenu des colonies vec production de gaz fétide correspondant à la bioglée.

CARACTERES BIOCHIMIQUES :

Clostridium Cauterensis ne réduit que temporairement les sulfates en hydrogène sulfuré. Les nitrates ne sont pas réduits en nitrites. Les sulfites sont réduits en sulfures.

Par ses propriétés sulfato-réductrices la propriété qu'il possède de produire des gleïnes clostridium cauterensis pourrait être seul à l'origine des gleïnes de CAUTERETS.

MINERALISATEURS OXYDANTS :

Nous avons retrouvé à la RAILLERE et au ROCHER des algues sulfuraires qui à l'examen microscopiques se présentent comme des bactéries chimiautotrophes pouvant oxyder l'hydrogène sulfuré et ses composés et dont les protoplasmes sont bourrés de granulation de soufre.

COMPOSITION ET CARACTERES BIOCHIMIQUES :

Les gleïnes forment un complexe polyosidique ou de leurs dérivés qui se présente sous forme d'un gel en milieu alcalin.

Chauffés en présence d'acide chlorhydrique et d'orcinol on obtient une coloration verte spécifique des pentoses. Cette coloration est d'une intensité bien supérieure après hydrolyse effectuée pendant 48 heures avec du suc d'escargot. Nous n'avons pas pu obtenir une hydrolyse complète; on peut supposer qu'il existe un noyau sans doute tétragalacturonique dont l'identification n'a pas été possible.

YOPHILISATION :

Les gleïnes ont été soumises à la lyophilisation. Nous avons btenu des plaques brun clair, sur lesquelles ont été effectuées les osages spectroscopiques et l'essai de détermination des caractères iochimiques.

C O N C L U S I O N

De l'étude effectuée sur les eaux de CAUTERETS il ressort que la source CESAR est alimentée par trois griffons différents. Les deux premiers étaient déjà connus. Mais celui que nous considérons comme un troisième griffon était considéré par G. URBAIN comme un regard sur la canalisation. Or, les dégagements du gaz spontanés qui sont à cet endroit-là les plus abondants et la température de l'eau qui est supérieure à celle des deux griffons déjà connus, laissent bien supposer qu'il s'agit d'un griffon indépendant des griffons 44 et 46 dits Griffons A et B par URBAIN.

L'étude chimique et spectrographique de l'ensemble des eaux de la station, montre qu'il s'agit bien d'eaux ayant une origine commune et ceci, malgré la différence géologique des terrains d'où elles émergent. En effet, les sources du groupe Nord émergent de schistes et de calcaire sous lesquels le granite du massif de CAUTERETS doit se prolonger. L'eau chemine au travers de failles parallèles à la chaîne.

La présence de polysulfure a pu être mise en évidence sur certaines eaux ainsi que celle du sulfite dont l'existence est due à un apport d'oxygène d'origine atmosphérique ou provenant d'apport d'eaux superficielles.

Ces apports sont surtout importants en saison humide où nous avons noté des débordements de griffons à la suite d'abondantes chutes de pluie.

...

Ces apports ont pu être notés par les variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de l'eau que nous avons suivies en saison sèche et humide.

Nous avons essayé de donner une explication des variations du pH de l'eau conservée soit à l'air, soit à l'abri de l'air.

L'efficacité du procédé de transport de l'eau à l'abri du contact de l'air, réalisé sur la source César pour la conservation de ses propriétés physico-chimiques a pu être mis en évidence.

Une méthode de dosage rapide et précise a été proposée pour déterminer la teneur de l'eau en sulfures et sulfhydrates.

B I B L I O G R A P H I E

1 - ALARY J.

Contribution à l'étude des pollutions atmosphériques d'origine industrielle par les dérivés minéraux du fluor

Thèse d'Etat Pharmaceutique - PARIS 1970 - n° 200

2 - BORDIER et JULIA de ROIG

De la résistance électrique des eaux de CAUTERETS

Masson - 1905

3 - BRODE

Chemical Spectroscopy

2ème édition § - John Willey and Sons INC.

4 - BROUSSY - PUIG

Etude de l'altération des eaux sulfurées de CAUTERETS après émergence

Toulouse-Pharmaceutique T. 1 - 1970

5 - CAMUS Cyprien

Nouvelles réflexions sur CAUTERETS et les eaux minérales

AUCH - Vve DUPRAT 1824 -

6 - CANNELAS - CAZAUX et R. TOMASSIN

Contribution à la connaissance de la constitution des eaux sulfurées. Cas de Barèges, Barzum, Saint Sauveur, Uriage

Ann. Inst. Hydr. Clim. 1954? - 25 - 47 - 74

7 - CANNELAS - CAZAUX - G. BARCAUX

Sur la présence et la valeur d'un ion polysulfuré dans les eaux de BAREGES et de SAINT SAUVEUR

Presse therm. Clim., 1955, 92, 86-87

8 - CAUJOLLE

Les états du soufre dans les eaux sulfurées

Rapp. Ier congrès Intern. Soufre - CAUTERETS 1945

9 - CHARLOT G.

Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale.

Masson et Cie - 1966 - 1023

10 - Dr DUHOURCAU

Esquisse géologique sur Cauterets, ses montagnes, ses sources et sa vallée.

TARBES - 1881 - Perrot - Prat 71 p.

11 - DUHOURCAU E.

Aperçu historique sur la station thermale de CAUTERETS.

Cauterets - Perrot - Prat - TARBES 1880-

12 - DURAND - FARDEL - LE BRET E. - LEFORT J.

Dictionnaire général des eaux minérales et d'hydrologie médicale.

Baillère - 1860 - 2 vol.

13 - DURAND - FARDEL

Traité de thérapeutique des eaux minérales de la France et de l'étranger et de leur emploi dans les maladies chroniques.

PARIS - Baillère - 1857 - 758p.

14 - GARRIGOU - DUHOURCAU

Source du Rocher

PARIS - Cusset - 1882 - 34 p.

15 - FILHOL

Les eaux minérales des Pyrénées

Editions posthumes par JOULLE - TOULOUSE 1888

16 - FILHOL E. - REVEIL O.

Analyses chimiques des eaux sulfureuses thermales de CAUTERETS

TARBES - Telmont - 1861 - 30p. 187250 - 25 - 7

17 - JACQUOT E. et WILLM

Les eaux minérales de la France

18 - Dr LAHILLONNE

Histoire des Fontaines de CAUTERETS

PAU - Cazaux - 154 p. 187250 - 25 - 16

19 - LATOUR et HENRYO

Analyse chimique de la source du Rocher à CAUTERETS

TOULOUSE - Privat - 1861 - 22 p.

20 - LEBEAU P. et JANOT M.M.

Traité de Pharmacie Chimique

Masson et Cie - 1955-1956

21 - LOMET

Mémoire sur les eaux minérales et les établissements thermaux des Pyrénées

PARIS - VATAR - 1795 - 131.249.1

22 - MALBOSC Robert

Contribution à l'étude de la détection spécifique de l'anhydride sulfureux : Polluant atmosphérique

Thèse Doct. Pharm. (Etat) TOULOUSE - 1967 - n°32

23 - F. MARTIN et A. FLORET

Dosage de microgrammes d'arsenic en solution par dégagement d'arsine et colorimétrie au diéthyldithiocarbamate d'argent

Bull. de la Soc. Chim. de France - Février 1965 - p. 404 fascicule 2

24 - POUNIER

Analyse et propriétés médicales des eaux minérales et thermales

PARIS - Crochard - 1813 - 144 p.

25 - POURBAIX Marcel

Atlas d'équilibres électrochimiques

GAUTHIER - WILLARS et Cie Editeurs - PARIS 1963

26 - PREVOT

Les Barégines

Rapp. 1er Congrès Intern. Soufre - CAUTERETS 1948

27 - A.R. PREVOT - A. TURPIN - P. KAISER

Les bactéries anaérobies

DUNOD - 1967

- 28 Dr J. PRIVAT

Cauterets, ses eaux thermales

TOULOUSE - Imp. Privat - 1905

- 29 RAMOND et LOMET

Mémoires du Comité de SAlut Public An III. Archives anciennes de TARBES - série C, 45

- 30 URBAIN

Analyses des eaux minérales de CAUTERETS

Ann. Inst. Hydr. et Clim. T. V n° 2 - 1927 p. 69

- 31 P. URBAIN

Analyse des eaux minérales de CAUTERETS

Ann. Inst. Hydr. Clim. 1927 - T. V n° 2

- 32 VIGNES R.

Contribution à l'étude des eaux minérales de BAGNERES de BIGORRE

Thèse d'Etat en Pharm. - TOULOUSE - 1955

- 33 WILSON - BLAIR et MAUD

J. Path. Bact. 1924 - 27 - 119

T A B L E D E S M A T I E R E S

PAGE

- INTRODUCTION
- HISTORIQUE DE LA STATION 1
- SITUATION GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE 6
- HISTORIQUE DES SOURCES

  Sources exploitées 9

  Sources anciennement exploitées 27

- DETERMINATION DES CONSTANTES PHYSIQUES

  Température et débit 29

  Mesure du pH 32

  Evolution du pH 37

  Résistivité 40

  Potentiel d'oxydo-réduction 41

- ETUDE CHIMIQUE

  Techniques utilisées

  Historique 44

  Dosage effectué sur le lieu de prélèvement..... 45

  Application de la mesure colorimétrique au dosage des sulfures

  Dosages effectués au Laboratoire

  Résultats analytiques et interprétation 55

- RECHERCHES DES SULFITES DANS LES EAUX ....

  Historique 58

  Faits expérimentaux 59

  Techniques utilisées 60

Résultats 63

Hypothèses sur la présence et recherche expérimentale de leur formation 67

Oxygène dissous 72

- EXAMEN ET DETERMINATION QUANTITATIVE PAR SPECTROGRAPHIE D'EMISSION - DES ELEMENTS CONTENUS DANS LES EAUX ET GLEINES DE CAUTERETS 73

- ETUDE DES GAZ 79

- LES GLEINES 81

- CONCLUSIONS 86

- BIBLIOGRAPHIE 88

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-